NEUE FOLGE · BAND 135 · HEFT 11–12

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band (12 Hefte) im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.70

Ausgegeben am 30. Dezember 1932

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Laboratorium für quantitative Analyse des Odessaer Chemisch-Technologischen Instituts

T. G. Kowalew und W. W. Illarionow: Dielektrische Eigenschaften der ätherischen Öle im Zusammenhang mit deren Konstitution und ihren Bestandteilen 305

Mitteilung aus dem Laboratorium für quantitative Analyse des Odessaer Chemisch-Technologischen Instituts

T. G. Kowalew und W. W. Illarionow: Beiträge zur Kenntnis der dielektrischen Eigenschaften fetter Öle 327

R. Ahlberg-Örebro: Über die α-Brom-n-buttersäure. II. Mitteilung. Die Zerlegung der racem-Säure 335

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

R. Stollé: Über Abkömmlinge von N-substituierten Oxindolen und Isatinen. (Nach Versuchen von H. Hecht und W. Becker.) . . . 345

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Deutschen Techn. Hochschule in Prag. (Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

Karl Lauer: Konstitution und Reaktionsfähigkeit. IV. Mitteilung: Die angebliche Polysulfurierung des Anthrachinons 361

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

FILTRIRPAPIER

EINGETRAGENE SCHUTZMARKEN

ZUR LÖSUNG SEINER PROBLEME HELFEN DEM CHEMIKER UNSERE SEIT 80 JAHREN GEPFLEGTEN FILTRIRPAPIER-SONDERHEITEN FÜR DIE ZWECKE DER TECHNIK UND DER ANALYTISCHEN CHEMIE.
ERHÄLTLICH DURCH ALLE GESCHÄFTE DES LABORATORIUMSBEDARFS

CARL SCHLEICHER & SCHÜLL. DÜREN RHLD.

Zu kaufen gesucht:

Journal für praktische Chemie

Neue Folge, Band 1–22 (1870–1880) nur Originaldrucke

Angebote erbitte an den Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig, unter Kennummer J. 25.

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 135, Heft 11—12 Dezember 1932

Mitteilung aus dem Laboratorium für quantitative Analyse des Odessaer Chemisch-Technologischen Instituts

Dielektrische Eigenschaften der ätherischen Öle im Zusammenhang mit deren Konstitution und ihren Bestandteilen

Von T. G. Kowalew und W. W. Illarionow

(Eingegangen am 7. Oktober 1932)

Das Studium der dielektrischen Konstanten organischer Stoffe ist an sich nicht neu, bewegt sich aber immer noch vorwiegend in den Grenzen von physikalisch-chemischen Arbeiten und kommt praktisch nicht zur Anwendung. Indes zeugt sogar das nicht gerade sehr große, von Walden[1]) und anderen Forschern gesammelte Material von einer beständigen Abhängigkeit zwischen der Größe der dielektrischen Konstante und der Konstitution des Stoffes. Dobrosserdow[2]) hat an Hand eigenen Materials, sowie des von anderen früheren Forschern, die Begriffe von der besagten Abhängigkeit präzisiert. Er zeigte z. B., daß alle Verbindungen sich ihrer chemischen Funktion nach in eine Reihe mit zunehmenden *DE* anordnen lassen.

So stellen Stoffe mit *DE* von 1—2,5 verschiedene Kohlenwasserstoffe dar.

Mit *DE* von 2,5—6: Säuren, Äther, Aniline, Halogenderivate des Benzols und dessen Homologen mit einem Halogen im Kern.

„ „ „ 6—12: Phenole, Mercaptane, Ester organischer Säuren, Haloidderivate von Säuren usw.

„ „ „ 12—35: Alkohole, Aldehyde, Ketone, Haloidanhydride usw

„ „ „ 35—60: HCOOH, Äthylenglykol, Malon- und Citraconanhydrid usw.

„ „ „ 60—100: H_2O, $(OH)_2$, HCN, H_2SO_4, R-$CONH_2$.

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **46**, 103 (1903).

[2]) Ž. russ. ch. O. **41**, 1146, 1385 (1909); **43**, 73 (1911); **44**, 622 (1912).

Diese Gruppierung ist sehr unvollkommen, da häufig gewisse Gruppen Zwischenwerte aufweisen, es kann jedoch die Tabelle zu Orientierungszwecken dienen. So werden die Monohalogensubstitutionsprodukte der aliphatischen Kohlenwasserstoffe von Dobrosserdow in die dritte Gruppe eingeordnet, während die *DE*-Werte derselben zwischen 4,5 und 9,5 schwanken.

Wir wollen hier einige allgemeine, unseren Untersuchungen zugrunde gelegte Sätze der Arbeit von Dobrosserdow anführen, die nebenbei gesagt zum Teil schon in den Arbeiten von Walden und Drude[1]) zu finden sind.

I. Die *DE*-Werte homologer Reihen sinken mit der Zunahme des Molekulargewichts.
II. Das Vorhandensein von aktiven Elementen (Cl, Br, J) und Funktionen (NO_2, NH_2, CN, OH usw.) steigert den *DE*-Wert.
III. Jeder Funktion, jedem Element, enthalten in dem Molekel des Stoffes, ist eine besondere Veränderung des *DE*-Wertes eigen.
IV. Die Lage der doppelten Bindung des eingeführten Elements der Gruppe spielt eine Rolle bei der Veränderung des *DE*-Wertes.
V. Je größer die *DE* für die betreffende Homologenreihe ist, um so stärker ist der Einfluß des ungesättigten Zustandes.
VI. Gleichzeitiges Vorhandensein von mehreren gleichen und in manchen Fällen sogar verschiedenen Gruppen paralysiert den Einfluß oft, oder hebt ihn mitunter restlos auf, und dgl. mehr.

Hinsichtlich des ersten Punkts sei darauf hingewiesen, daß die von Landolt und Jahn[2]) untersuchten Kohlenwasserstoffe demselben nicht gehorchen, was auch von Dobrosserdow hervorgehoben wird.

Das Fehlen von Arbeiten, welche die für die Erkenntnis der ätherischen Öle höchst wichtigen dielektrischen Eigenschaften derselben beleuchten, sowie das Fehlen von Daten systematischer Untersuchungen über Veränderungen der physikalischen Eigenschaften dieser Öle unter dem Einfluß von Licht, Luft und Feuchtigkeit veranlaßten uns vorliegende Arbeit in Angriff zu nehmen. Es muß hier jedoch bemerkt werden, daß bereits Semmler[3]) die Wichtigkeit dieser Konstante für das

---

[1]) P. Walden, a. a. O.; P. Drude, Ztschr. f. physik. Chem. **23**, 267 (1897).

[2]) Ebenda **10**, 289 (1892).

[3]) Semmler, „Ätherische Öle usw." 1. Bd. (1906).

Studium einzelner aromatischer Verbindungen hervorhebt, dabei aber die ätherischen Öle mit keinem Worte erwähnt.

Gegenwärtig kommen bei der Identifizierung von ätherischen Ölen in der Hauptsache folgende physikalische Konstanten zur Verwendung: spezifisches Gewicht, optisches Drehungsvermögen und Lichtbrechungsindex. Bei genauer Betrachtung fallen sofort die großen Schwankungen der Werte des Drehungsvermögens auf. Es liegen im Schrifttum z. B. für Pfefferminzöl (Mentha. piper. L.) Daten von -5^0 [1]) bis $-66{,}23^0$ [2]) vor. In den Werken von Semmler[3]), Flavitzki[4]), Charabot[5]) ist deutlich gezeigt, daß solche auffälligen Schwankungen nicht allein bei ätherischen Ölen, sondern auch bei zahlreichen aromatischen Individuen beobachtet werden. Derartige Werte sind natürlich von den verschiedenen Verhältnissen der optischen Isomeren abhängig.

Das Gesagte legt den Schluß nahe, daß diese Konstante nicht als charakteristisch für alle Öle angesehen werden darf. Es kann ihr natürlich eine gewisse Bedeutung nicht ganz abgestritten werden; sie kommt jedoch nur in Gemeinschaft mit anderen bekannten konstanten Werten zur Geltung. Das spez. Gewicht ist in dieser Hinsicht von etwas größerer Bedeutung, jedoch erschweren dessen geringe Grenzen, annähernd 0,8—1,15 die Möglichkeit einer genaueren Beurteilung. Ebenso ist der Brechungsindex nicht wertvoller als das spez. Gewicht, um so mehr als die Berechnung der Molekularrefraktion hier unmöglich ist.

Auf Grund des Besagten bei unseren Beobachtungen über die Veränderung der Eigenschaften der Öle verzichteten wir auf die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens und der anderen physikalischen Eigenschaften; außer der DE (mittels des Apparates von Nernst) wurden die Ermittlungen

[1]) G. Cohn, „Die Riechstoffe“ (1904); Tschirch, Nach Verweisungen von Wulf, „Ätherische Öle“ 1930 (russisch).

[2]) Ssobolewskaja, Abhand. des Chem.-Pharm. wissenschaft. Forschungsinst. N. 19 (1928).

[3]) Semmler, „Ätherische Öle usw.“ (1906).

[4]) „Über einige Eigenschaften der Terpene usw.“ Einzelausgabe. Kasan 1880 (russisch).

[5]) Les parfums artificiels (1899).

des spez. Gewichts (pyknometrisch) und des Brechungsindexes vorgenommen.

Untersucht wurden 12 Öle, jedes in 2 Proben, aufbewahrt in Erlenmeyerkölbchen vom gleichen Typus. Die Hälfte der Proben, je eine Probe von jedem Öl, wurde der Einwirkung von Sonnenlicht unter freiem Luftzutritt innerhalb 3 Monaten ausgesetzt. Zum Schutz gegen Staub kamen auf die Kölbchenflaschenhälse Filtrierpapierstücke. Auf die andere Hälfte der Proben ließen wir Sonnenstrahlen in Gegenwart von etwas Feuchtigkeit unter geringem Luftzutritt wirken, zu welchem Zwecke die Kölbchen mit Korken geschlossen, die mit Paraffin zugegossen wurden. In Zeiträumen von 30, 60 und 90 Tagen wurden sämtliche Proben wieder untersucht. Das Öl in den Kölbchen wurde täglich, durch behutsames Schütteln bis 20 mal, gemischt.

Zu unseren Untersuchungen übergehend erachten wir es für notwendig, auf den Umstand hinzuweisen, daß die Größe *DE* der flüssigen Substanzen mit der Temperaturerhöhung abnimmt, und insofern, als unsere Messungen bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen wurden, blieb diese Bedingung nicht ohne jede Einwirkung auf die erhaltenen Resultate. Doch ergibt sich aus den Untersuchungen von Walden[1]), Nernst[2]) u. a., daß mit der Abnahme der *DE*-Werte der Stoffe die Temperaturkoeffizienten sich rasch vermindern, was hier sehr wichtig ist, da wie wir weiter unten sehen werden, die *DE*-Werte der ätherischen Öle nicht besonders groß sind.

Nachstehend unsere Untersuchungsergebnisse.

I. Russisches Anisöl (Pimpinella anisum L.)

$$d_{4^0}^{18,75^0} = 0{,}98258, \quad n_D = 1{,}55283.$$

Die gewöhnliche, durchschnittliche Zusammensetzung des Anisöls ist diese: Anethol bis 90%, Anisaldehyd, Anissäure, Fenchon bis 1% usw. Anethol ist der Hauptbestandteil; das ist eine cyclische Verbindung mit dem Charakter eines einfachen Äthers. Die *DE*-Werte der einfachen Äther sind nicht groß. So sind die *DE*-Werte der Benzolabkömmlinge:

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **70**, 569 (1910).
[2]) Ebenda **14**, 622 (1894).

Phenyläther, $(C_6H_5)O$ unterkühlt $\varepsilon_{60} = 3{,}9$ (Dobrosserdow);

Anisol, $C_6H_5OCH_3$ $\varepsilon_{\sim}^{18^\circ} = 3{,}55$ (Mathews)

und $\varepsilon_{\sim}^{20^\circ} = 4{,}39$ (Philip und Haynes);

Kresolmethyläther: *o*-: $\varepsilon_{60}^{19{,}5^\circ} = 3{,}3$; *m*-: $\varepsilon_{60}^{19{,}5^\circ} = 3{,}62$

und *p*-: $\varepsilon_{60}^{19{,}5^\circ} = 3{,}65$ (Dobrosserdow).

Daraufhin darf der *DE*-Wert für Anethol annähernd = 3,5 und für Anisöl etwas höher vorausgesetzt werden. In der Tat ist

$$\varepsilon_{\sim}^{15^\circ} = 3{,}692.$$

Nach Cahours[1]) wird durch Einwirkung mineralischer Oxydationsmittel auf Anethol Anissäure erhalten. Ein analoger Prozeß ist bei Oxydierung mit Luft zu erwarten. Es ist daher vorauszusetzen, daß im Zusammenhang mit dem Übergang des Anethols in Aldehyd der *DE*-Wert anfangs zunehmen wird, da die dielektrischen Konstanten der Aldehyde hoch sind (vgl. Dobrosserdows Tabelle). So ist nach Walden die *DE* des Anisaldehyds bei 20° = 15,5. Weiterhin muß der *DE*-Wert mit dem Übergang des Aldehyds in Säure sich vermindern, da die *DE* bei den Säuren, infolge von Lähmung der Wirkung durch das gleichzeitige Vorhandensein der zwei aktiven Gruppen CO und OH, geringer als bei den entsprechenden Aldehyden ist.

Das spez. Gewicht soll zunehmen, da es im Gegenteil bei Säuren größer als bei Aldehyden ist.

1. Probe (Einwirkung von Luft und Licht)

	ε	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$^{15^\circ}3{,}692$	$^{18{,}75^\circ}_{4^\circ}0{,}98258$	1,55283	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$^{16^\circ}4{,}727$	$^{15^\circ}_{4^\circ}1{,}0037$	1,49822	Sehr scharf ausgesproch. R. Violettfärbung	+ 0,71
„ 2 „	$^{21^\circ}8{,}004$	$^{21{,}6^\circ}_{4^\circ}1{,}0476$	1,49925	desgl.	+ 3
„ 3 „	$^{27^\circ}9{,}850$	$^{28^\circ}_{4^\circ}1{,}0826$	1,49925	Scharf ausgesproch. bläuliche Färbung	+ 2,95

[1]) Semmler, „Ätherische Öle", 3. Bd. (1906).

2. Probe (Einwirkung von Feuchtigkeit und Licht) 1,08% Wasser zugefügt

	ε	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$^{16°}3{,}808$	$^{15°}_{4°}0{,}98714$	1,55383	Deutliche R.	—
Nach 1 Mon.	$^{16°}3{,}898$	$^{16{,}5°}_{4°}0{,}98810$	1,49945	Sehr deutl. R.	—
„ 2 „	$^{17°}5{,}020$	$^{19{,}4°}_{4°}0{,}98757$	1,49872	Sehr scharf ausgesproch. R.	—
„ 3 „	$^{28°}4{,}742$	$^{28{,}4°}_{4°}0{,}9917$	1,49885	Deutliche R.	—

In Wirklichkeit sahen wir in der ersten Probe während unserer Untersuchungen nur Zunahme der *DE*, was im vollem Einklang mit den Veränderungen anderer Konstanten und Ergebnissen der Schiffschen Reaktion ist, des weiteren muß sie absinken. Die Untersuchungsergebnisse der zweiten Probe bestätigen das letztere.

II. **Melissenöl** (Melissa officinalis L.),

$$d_{4°}^{18,6°} = 0{,}91088, \quad n_D = 1{,}48775.$$

In der Regel weist es diese Zusammensetzung auf: Citronellal bis 42%, Citral, Geraniol, Linalool. All das sind Aldehyde und Alkohole mit C_{10} und offener Kette.

Bekanntlich nimmt der *DE*-Wert homologer Reihen mit der Zunahme des Molekulargewichts ab.

Äthylalkohol $\varepsilon_{\sim}^{14,7°} = 26{,}8$ (Turner);

Heptylalkohol, $C_7H_{15}OH$ $\varepsilon_{73}^{21°} = 4{,}1$ (Drude); 6,56 (Löwe).

Außerdem ist zu bemerken, daß die Untersuchungsergebnisse der *DE* von Isomeren auf den geringsten Wert dieser Konstante bei tertiären Alkoholen hinweisen. Z. B.:

Normaler Butylalkohol $\varepsilon^{19°} = 19{,}2$ (Löwe);

Sekundärer „ $\varepsilon^{19°} = 15{,}5$ (Löwe);

Tertiärer „ $\varepsilon^{19°} = 11{,}4$ (Löwe).

Geraniol und Linalool sind hochmolekulare Alkohole. Der letztere ist ein tertiärer. Folglich müssen deren *DE*-Werte

nicht hoch sein, annähernd 3,5. Es sei hier darauf hingewiesen, daß bei Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht die *DE* größer ist als bei den entsprechenden Aldehyden; mit der Zunahme des Molekulargewichts wird eine entgegengesetzte Erscheinung beobachtet. Daraufhin muß die *DE* des Citronellals und Citrals etwa 5—5,5 und die des Melissenöls 4,5 sein. In der Tat ist

$$\varepsilon_{\sim}^{15^0} = 4{,}689\,.$$

Als Folge der sich im Öl abspielenden Oxydationsvorgänge muß erst eine Zunahme der Anzahl der Aldehyde und dann deren Übergang in Säuren einsetzen. Die Oxydation von Linalool zu Säuren mit niedrigem Molekulargewicht muß ebenfalls positiven Einfluß auf den *DE*-Wert ausüben. Im großen und ganzen ist für die Veränderungen der *DE* und des spez. Gewichts das Bild zu erwarten, das wir bei Anisöl beobachteten.

1. Probe (Einwirkung von Luft und Licht)

	ε	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$^{15^0}4{,}689$	$^{18{,}6^0}_{4^0}0{,}91088$	1,48775	Sehr schw. R. (?)	—
Nach 1 Mon.	$^{12^0}5{,}993$	$^{14{,}8^0}_{4^0}0{,}96236$	1,49127	Scharf ausgesproch. R.	+ 1,03
„ 2 „	$^{21^0}7{,}233$	$^{21{,}2^0}_{4^0}0{,}9905$	1,49348	Sehr scharf ausgesprochene R. Dunkelviolettfärbung	− 1,35
„ 3 „	$^{27^0}8{,}214$	$^{28}_{4^0}1{,}0258$	1,49675	desgl.	− 3,25

2. Probe (Einwirkung von Feuchtigkeit und Licht) 0,98% Wasser zugefügt

Frisches Öl	$^{16^0}5{,}183$	$_{4^0}0{,}91834$	1,48752	Schwache R.	—
Nach 1 Mon.	$^{16^0}4{,}985$	$_{4^0}0{,}91838$	1,48750	desgl.	—
„ 2 „	$^{17^0}5{,}617$	$_{4^0}0{,}92204$	1,48775	Scharf ausgesproch. R.	—
„ 3 „	$^{22^0}4{,}711$	$_{4^0}0{,}91710$	1,48865	desgl.	—

Beachtenswert ist die geringere Differenz zwischen den *DE*-Werten nach dem zweiten und dritten Monat bei der ersten Probe, was zweifellos auf Säurebildungsprozesse hinweist. Eine

leichtere Säurebildung ist auch in der zweiten Probe zu verzeichnen (vgl. Anisöl).

III. **Pfefferminzöl, russisches** (Mentha piperita L.),

$$d_{4^\circ}^{16,8^\circ} = 0{,}90712; \quad n_D = 1{,}46377.$$

Enthält gewöhnlich: Menthol 45—56%, dessen Ester 3,5 bis 7%, Menthon 20%. Menthol ist ein Alkohol, Menthon ist dessen Keton. Die *DE* des Menthols, als eines hochmolekularen Alkohols darf nicht hoch sein, die des Keton-Menthons ist bedeutend höher. So ist die *DE* des Menthons:

$$\varepsilon_{60}^{19,5^\circ} = 9{,}60 \text{ (Dobrosserdow)}; \quad \varepsilon_{\sim}^{18^\circ} = 8{,}78 \text{ (Mathews)}.$$

Demnach muß der *DE*-Wert des Pfefferminzöls verhältnismäßig hoch sein, annähernd 5,5—6. In der Tat ist

$$\varepsilon_{\sim}^{16^\circ} = 6{,}573.$$

Oxydiert geht Menthol in Menthon über[1]), das mit starken Oxydationsmitteln oxydiert, in eine Ketonsäure übergeht; Arth und Mehrländer[2]) haben die Oxydation noch weiter fortführend als erste zweibasische Säure erhalten. In unseren Fällen hörte aller Wahrscheinlichkeit nach bei restlosem Übergang von Menthol in Menthon der Oxydationsprozeß für die Hauptmasse auf. Ein derartiger Vorgang muß die Veränderung des *DE*-Wertes in der Weise beeinflussen, daß dieser für beide Proben zunimmt. Könnten sich die Oxydationsprozesse weiter so abspielen, so würde eine zweibasische Säure entstehen. Wir nehmen immerhin an, der *DE*-Wert der Ketonsäure und der zweibasischen sei nicht allzu klein, da das Vorhandensein von COOH, einer bereits paralysierten Funktion die Wirkung der Ketongruppe nicht paralysiert, und auch in Gegenwart von zwei COOH-Funktionen die *DE* höchstwahrscheinlich steigen muß. Doch müßte im letzteren Falle das spez. Gewicht ziemlich stark zunehmen; dies trifft jedoch nicht zu.

---

[1]) Semmler, Ber. **25**, 3515 (1892).

[2]) Vgl. O. Manasse u. H. Pupe, ebenda **27**, 1818 (1894).

1. Probe

	ε	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$^{16°}6{,}573$	$^{16{,}8°}0{,}90712$	1,46377	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$^{12°}6{,}562$	$^{15°}0{,}91268$	1,46458	„	−0,17
„ 2 „	$^{21°}7{,}950$	$^{19{,}7°}0{,}9403$	1,46715	Sehr scharf ausgesproch. R.	+0,91
„ 3 „	$^{27°}9{,}183$	$^{28{,}2°}0{,}95762$	1,46985	desgl.	+0,02
2. Probe (Wasser −0,95 %)					
Frisches Öl	$^{17°}6{,}432$	$^{15{,}2°}0{,}91062$	1,4634	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$^{14°}6{,}489$	$^{16{,}4°}0{,}91099$	1,46365	„	—
„ 2 „	$^{17°}6{,}854$	$^{18{,}5°}0{,}91136$	1,4642	Sehr schwache R.	—
„ 3 „	$^{28°}6{,}807$	$^{27{,}6°}0{,}90254$	1,4650	Keine R.	—

Diese Ergebnisse stimmen durchaus mit unserer Prognose überein.

IV. Lavendelöl (Lavandula vera DC.)

$d_{4°}^{15{,}6°} = 0{,}89846$; $n_D = 1{,}46543$.

Die Zusammensetzung des englischen Lavendelöls ist annähernd diese: Cineol 23—32 %, Linaloolester der Essigsäure, Linalool, Limonen, Sesquiterpene. Unter all diesen Verbindungen muß nur Cineol allein eine verhältnismäßig größere *DE* haben, da es eine Verbindung mit dem durch Sauerstoff geschlossenen Ring darstellt.

Furfurol $\varepsilon_{73}^{23°} = 39{,}4$ (Drude); Phthalid $C_6H_4\langle^{(CH_2)}_{CO}\rangle O$ $\varepsilon_{73}^{78°} = 36$ (Drude).

Die *DE* des Linalools und dessen Ester sind niedrig. So sind die *DE* der Ester (nach Dobrosserdow):

Propionsaures Methyl $\varepsilon = 5{,}47$; Valeriansaures Methyl $\varepsilon = 4{,}30$;
Buttersaures Isoamyl $\varepsilon = 3{,}95$; Valeriansaures Isoamyl $\varepsilon = 3{,}62$.

Limonen besitzt als ein Kohlenwasserstoff eine sehr niedrige *DE*. So ist nach Stewart $\varepsilon_{75}^{20°} = 2{,}36$.

Daraus folgt, daß *DE*-Wert dieses Öles dem des Melissenöles ähnlich sein kann. In der Tat ist

$$\varepsilon_{\sim}^{17°} = 5{,}212.$$

Cineol geht, mit Permanganat oxydiert, in Cineolsäure über; es ist auch hier zu erwarten, daß diese Reaktion, jedoch in nicht besonders scharf ausgesprochener Form, statthat. Das gleichzeitige Vorhandensein zweier schon gelähmter Gruppen (COOH) soll die Wirkung des Sauerstoffrings auf die *DE* nicht paralysieren. Demnach muß die *DE* der Cineolsäure nicht klein sein. Bei der Oxydierung und möglicherweise Zersetzung anderer Verbindungen entstehen ebenfalls Stoffe mit größerer *DE* und größerem spez. Gewicht. Demnach müssen diese Konstanten des Öls zunehmen.

1. Probe

	ε	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$^{17°}5{,}212$	$^{15{,}6°}_{4°}0{,}89846$	1,46543	Spuren	—
Nach 1 Mon.	$^{22°}6{,}831$	$^{24{,}9°}_{4°}0{,}9329$	1,46873	Keine R.	+0,39
„ 2 „	$^{10°}7{,}473$	$^{12{,}5°}_{4°}0{,}97062$	1,47087	Sehr schwache R.	+0,07
„ 3 „	$^{17°}7{,}912$	$^{16°}_{4°}0{,}98654$	1,47340	Deutliche R.	−0,85
2. Probe (1,09 % Wasser)					
Frisches Öl	$^{16°}5{,}412$	$^{17°}_{4°}0{,}88350$	1,46495	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$^{22°}5{,}296$	$^{21°}_{4°}0{,}8859$	1,4653	Sehr deutliche R.	—
„ 2 „	$^{14°}5{,}475$	$^{14°}_{4°}0{,}89195$	1,46628	Spuren	—
„ 3 „	$^{14°}5{,}364$	$^{15{,}5°}_{4°}0{,}89262$	1,46682	Keine R.	—

V. Citronenöl, italienisches (Citrus limonum Risso)

$d_{4°}^{17{,}2°} = 0{,}85916$; $n_D = 1{,}47490$.

Durchschnittliche Zusammensetzung der Citronenöle: Citral 3,8—5,6 %, d-Limonen bis 90 %, l-α-Pinen, β-Pinen, l-Camphen, Citronellal bis 4,4 %, Octyl-, Nonyl-, Decyl- und Laurinaldehyd bis 1,2 % usw.

Dieses Öl, sowie das nachstehend zu betrachtende Terpentinöl sind die einzigen, deren dielektrische Eigenschaften in der Literatur bekannt sind. So beträgt der *DE*-Wert des Citronen-

öls mit der Dichte 0,853 $^{21°}2{,}247$ (Tomaszewski).[1]) Es ist jedoch dieser Wert unseres Erachtens zu klein und entspricht nicht der Wirklichkeit, da die dielektrischen Konstanten der Bestandteile dieses Öles höher sind. So besitzen nach Stewart[2])

Limonen $\varepsilon_{75}^{20°} = 2{,}36$; d-Pinen $\varepsilon_{75}^{20°} = 2{,}60$; i-Pinen $\varepsilon_{75}^{20°} = 2{,}75$.

Dipenten $\varepsilon_{75}^{20°} = 2{,}30$; l-Pinen $\varepsilon_{75}^{20°} = 2{,}70$; d-l-i-Camphen $\varepsilon_{75}^{20°} = 2{,}75$.

Es ist ferner für die Aldehyde, deren Gesamtzahl 12% erreichen kann, der fragliche Wert erwähntermaßen noch höher. Deshalb beträgt der mutmaßliche Wert der dielektrischen Konstante des Citronenöls ungefähr 3. In der Tat ist

$$\varepsilon^{16°} = 3{,}233.$$

Bei dem aufbewahrten Öl ist eine gewisse Polymerisation und folglich Abnahme des *DE*-Wertes zu erwarten, für die erste Probe aber kann dieser Wert bei Oxydierung der Seitenkette des Limonens im Gegenteil etwas steigen. In Wirklichkeit erwies sich das Ergebnis für die erste Probe auf den ersten Blick etwas eigenartig: die *DE* hatte bedeutend zugenommen. Es befindet sich jedoch diese Zunahme in voller Übereinstimmung mit den Wertveränderungen der anderen Konstanten und dem Ergebnis der Reaktion von Schiff. Daraus läßt sich auf eine sehr energische Oxydierung des Citronenöls schließen.

1. Probe

	ε	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$^{16°}3{,}233$	$^{17{,}2°}_{4°}0{,}85916$	1,4749	Sehr schwache R.	—
Nach 1 Mon.	$^{12°}2{,}939$	$^{14{,}2°}_{4°}0{,}87346$	1,47632	Sehr scharf ausgesprochene R.	−1,13
„ 2 „	$^{21°}6{,}351$	$^{22{,}2°}_{4°}0{,}97672$	1,47935	desgl.	+0,53
„ 3 „	$^{27°}9{,}326$	$^{27{,}7°}_{4°}1{,}0475$	1,49725	„	−9,54

[1]) Die Daten über *DE* Terpentin- und Citronenöl sind uns lediglich nach Verweisungen von Charles B. Thwing, Ztschr. f. physik. Chem. 14, 286 (1894) sowie nach Landolt-Börnsteins, Phys.-Chem. Tabellen (1923) bekannt.

[2]) Chem. Zentralbl. 1908, II, 497.

2. Probe (1,02 % Wasser)

	ε	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$17°$ 2,870	$15{,}4°_{4°}$ 0,86124	1,47500	Sehr schwache R.	—
Nach 1 Mon.	$14°$ 3,059	$17{,}5°_{4°}$ 0,86118	1,47515	Schwache R.	—
„ 2 „	$17°$ 2,954	$18{,}5°_{4°}$ 0,86182	1,47510	Deutliche R.	—
„ 3 „	$28°$ 2,689	$27{,}5°_{4°}$ 0,85322	1,47585	Keine R.	—

VI. **Terpentinöl, russisches,** gereinigtes (Pinus sylvestris),

$$d_{40}^{19{,}75°} = 0{,}86184; \quad n_D = 1{,}47526.$$

Hauptbestandteile der russischen Terpentinöle: α-Pinen, Dipenten, Terpineol, Caren; von diesen ist Dipenten ein racemisches Gemisch von Limonenen, α-Terpineol ein tertiärer Alkohol, Pinen und Caren ebenfalls wie Dipenten Kohlenwasserstoffe. Literarische Angaben über den *DE*-Wert der Terpentinöle:

$$\varepsilon_{\sim} = 2{,}23 \text{ (Hopkinson)}; \quad \varepsilon_{\sim} = 2{,}25 - 2{,}27 \text{ (Tomaszewski)};$$
$$\varepsilon_{0{,}4} = 2{,}65; \quad \varepsilon_{0{,}8} = 3{,}17 \text{ (Lampa)}.$$

Von Thwing wird das Mittel der Angaben von 12 Autoren — 2,23 angeführt. Es legen aber die erwähnten Untersuchungen über die Bestandteile von Stewart, ferner Drudes Daten für Terpineol, dessen *DE* bei $20° = 2{,}75$ ist, die Annahme nahe, daß der Wert der fraglichen Konstante des Terpentinöls nahezu 2,5 beträgt. In der Tat ist

$$\varepsilon_{\sim}^{26°} = 2{,}555.$$

Pinen geht, durch Luftsauerstoff oxydiert, in den zweiwertigen Alkohol Sorbrerol (in Gegenwart von Wasser) über. Nach Dobrosserdow wird durch das gleichzeitige Vorhandensein zweier OH-Gruppen die fragliche Konstante nicht herabgesetzt; es ist nur das durch die zweite OH-Gruppe eingebrachte Inkrement herabgesetzt. Die Oxydation anderer Bestandteile, sowie die Bildung der in stehengelassenen Terpentinölen beobachteten Ameisensäure, müssen die *DE* vergrößern. Daraufhin ist eine der beim Citronenöl beobachteten durchaus analoge Veränderung dieser Konstante sowie die des spez. Gewichts zu erwarten.

1. Probe

	ε	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. der Einwaage in %
Frisches Öl	$^{20°}2{,}555$	$^{19{,}75°}_{4°}0{,}86184$	1,47526	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$^{14°}3{,}886$	$^{14{,}3°}_{4°}0{,}91436$	1,47935	Sehr schwache R.	+ 1,13
„ 2 „	$^{22°}5{,}277$	$^{26{,}7°}_{4°}0{,}9402$	1,48462	Keine R.	+ 0,53
„ 3 „	$^{10°}6{,}656$	$^{12°}_{4°}0{,}96912$	1,48895	„	+ 1,23

2. Probe (1,10% Wasser)

Frisches Öl	$^{20°}2{,}632$	$^{14°}_{4°}0{,}86791$	1,47525	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$^{16°}3{,}067$	$^{15{,}5°}_{4°}0{,}86746$	1,47523	„	—
„ 2 „	$^{19°}2{,}505$	$^{21{,}5°}_{4°}0{,}8632$	1,47480	Schwache R.	—
„ 3 „	$^{16°}2{,}465$	$^{12{,}5°}_{4°}0{,}87054$	1,47483	Keine R.	—

Es ist angebracht, hier darauf hinzuweisen, daß Landolt[1]) seinerzeit Untersuchungen über Veränderungen des spez. Gewichts und des optischen Drehungsvermögens dieses Öls nach monatelangem Stehen unter Luftzutritt anstellte. Er fand, daß die Dichte 0,8629 und das spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -37{,}01°$ in 0,8678 und $[\alpha]_D = -35{,}73°$ übergingen.

Weiter sei hier bemerkt, daß die erste Probe nach 2 Monaten einen angenehmen aromatischen Geruch zeigte, der sich später noch verstärkte. Wir wollen darauf hinweisen, daß bereits Wiggers[2]) bei Darstellung von Terpinhydrat durch Einwirkung auf das Terpentinöl von Salpetersäure und Alkohol in einer dem Sonnenlicht ausgesetzten Probe rasche Bildung von Krystallen beobachtete, die dann verschwanden, wobei das Öl einen an Hyazinth erinnernden Geruch annahm.[3])

VII. **Italienisches Bergamottöl** (Citrus bergamia Risso),

$$d_{4°}^{19{,}9°} = 0{,}88350; \quad n_D = 1{,}46782.$$

Gewöhnliche Zusammensetzung: d-Limonen, Essigester des l-Linalool, Linalool, Terpineol, Bergapten, Dihydrocuminalkohol

[1]) Ann. Chem. **189**, 311 (1877). [2]) Ann. Chem. **57**, 247 (1846).
[3]) Ein Geruch ist nach List dem Terpineol eigen. Vgl. Wallach, „Terpene und Campher", Leipzig (1909).

usw. Hauptbestandteile: Ester 34—45%, Kohlenwasserstoffe und hochmolekulare Alkohole, deren *DE*-Werte von uns oben bereits besprochen worden sind. Auf Grund der Kenntnis der letzteren muß der zu erwartende *DE*-Wert des Bergamottöls größer als der des Citronenöls, jedoch kleiner als der des Melissen- und Lavendelöls sein. In der Tat ist

$$\varepsilon^{17^\circ} = 4{,}083.$$

Die Veränderungen dieser Konstante müssen, sowohl beim ersten als auch beim zweiten Fall nach der Seite der, möglicherweise verhältnismäßig beträchtlichen, Zunahme hin erfolgen, da die *DE* bei den Oxydationsprodukten höher ist, als bei den Stammprodukten. Zudem muß die Zerlegung des Esters unter Bildung von Essigsäure, mit $\varepsilon = 6{,}25$ und Linalool mit ε etwa 4—45 ebenfalls diese Zunahme begünstigen. (Jedoch ist das Ausbleiben von Schiffs Reaktion zu beachten). Das trifft auch in der Tat zu, doch nicht so scharf ausgesprochen.

1. Probe

	ε	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$^{17^\circ}4{,}083$	$^{16{,}9^\circ}_{4^\circ}0{,}8835$	1,46782	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$^{22^\circ}4{,}282$	$^{24{,}9^\circ}_{4^\circ}0{,}8906$	1,46890	„	− 1,66
„ 2 „	$^{10^\circ}4{,}747$	$^{12^\circ}_{4^\circ}0{,}9006$	1,46935	„	− 6,14
„ 3 „	$^{17^\circ}4{,}696$	$^{16^\circ}_{4^\circ}0{,}9154$	1,47027	Spuren	− 5,35

2. Probe (1,15% Wasser)

Frisches Öl	$^{17^\circ}4{,}083$	$^{14^\circ}_{4^\circ}0{,}90315$	1,46782	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$^{22^\circ}4{,}123$	$^{22{,}7^\circ}_{4^\circ}0{,}8992$	1,46760	Deutliche R.	—
„ 2 „	$^{14^\circ}4{,}174$	$^{15^\circ}_{4^\circ}0{,}9062$	1,46802	Spuren	—
„ 3 „	$^{13^\circ}4{,}137$	$^{15{,}6^\circ}_{4^\circ}0{,}91086$	1,46865	Keine R.	—

Zu beachten ist der hohe Flüchtigkeitsgrad dieses Öls, der hier sicher eine Rolle spielt, da die *DE* der nicht flüchtigen Bestandteile wahrscheinlich niedriger ist als die der flüchtigen.

VIII. **Terpentinöl, russisches, nicht gereinigtes** (Pinus sylvestris),

$$d_{4^0}^{20,5^0} = 0{,}84454; \quad n_D = 1{,}47406.$$

Solches Terpentinöl muß sich kennzeichnen durch das Vorhandensein von harzigen Stoffen, hochsiedenden Kohlenwasserstoffen, sowie von Ameisensäure. Dessen *DE* muß etwas höher als die des gereinigten Öls sein. In der Tat

$$\varepsilon_{\sim}^{23^0} = 2{,}683.$$

Weitere Veränderungen der Konstanten:

1. Probe

	ε	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$^{23^0}2{,}683$	$^{20,5^0}_{4^0}0{,}84854$	1,47406	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$^{24^0}2{,}442$	$^{14,5^0}_{4^0}0{,}85506$	1,46458	„	− 0,53
„ 2 „	$^{22^0}2{,}445$	$^{26,7^0}_{4^0}0{,}8499$	1,46515	Schwache R.	− 2,61
„ 3 „	$^{10^0}2{,}448$	$^{10^0}_{4^0}0{,}85792$	1,46625	Spuren	− 3,89
2. Probe (0,98% Wasser)					
Frisches Öl	$^{20^0}2{,}451$	$^{14^0}_{4^0}0{,}85034$	1,46380	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$^{16^0}3{,}126$	$^{15,6^0}_{4^0}0{,}84934$	1,46410	„	—
„ 2 „	$^{19^0}2{,}309$	$^{21,5^0}_{4^0}0{,}8458$	1,46420	„	—
„ 3 „	$^{16^0}2{,}268$	$^{14^0}_{4^0}0{,}8515$	1,46358	„	—

Die Veränderungen aller Konstanten und die Ergebnisse der Schiffschen Reaktion, zeigen das Fehlen von Oxydationsprozessen und, wie es scheint, eine gewisse Polymerisation.

IX. **Cassiaöl** (Cinammomum cassia Bl.),

$$d_{4^0}^{17,5} = 1{,}0609; \quad n_D < 1{,}6.$$

Bei Besprechung sämtlicher obenerwähnter Öle sahen wir, daß im Zusammenhang mit den sich abspielenden Prozessen Verbindungen mit größerer *DE* als bei den Ausgangsprodukten entstehen, demzufolge die *DE* der Öle ebenfalls zunimmt. Eine entgegengesetzte Erscheinung müssen wir hier zu beobachten bekommen, da der Hauptbestandteil des Cassiaöls Zimtaldehyd ist (90%), der, oxydiert, in Zimtsäure übergeht.

Benzaldehyd $\varepsilon_{\sim}^{18^\circ} = 14$ (Mathews); $\varepsilon_{73}^{22^\circ} = 16{,}9$ (Drude);

Cuminaldehyd $\varepsilon_{\sim}^{15^\circ} = 10{,}68$ (Thwing);

Salicylaldehyd $\varepsilon_{\sim}^{20^\circ} = 13{,}9$ (Walden); $\varepsilon_{73}^{17^\circ} = 17{,}9$ (Drude);

Anisaldehyd $\varepsilon_{\sim}^{20^\circ} = 15{,}5$ (Walden).

Demnach muß der *DE*-Wert des Zimtaldehyds etwa 14 betragen; er muß jedenfalls größer sein als der des Cuminaldehyds, dank dem Vorhandensein einer Doppelbindung in der Seitenkette, sowie der geringeren Substitution der *H*-Atome des Benzolkerns. Die *DE* des Öls soll ungefähr ebenso groß sein. Mittels des Nernstschen Apparates mit gewöhnlichem Nickeltrog läßt sich jedoch die *DE* des Zimtöls nicht bestimmen. Jedenfalls ist sie höher als 11.

1. Probe

	ε	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	—	$d_{4^\circ}^{17{,}5^\circ}$ 1,0609	—	Scharf ausgesprochene R.	—
Nach 1 Mon.	—	$d_{4^\circ}^{15{,}4^\circ}$ 1,0765	—	Sehr scharf ausgespr. R. m. ein. Stich ins Braune	+ 0,50
„ 2 „	—	$d_{4^\circ}^{22^\circ}$ 1,1082	Ungefähr 1,6	Sehr scharf ausgesprochene R.	+ 0,96
„ 3 „	ε^{30° 10,370	$d_{4^\circ}^{27{,}6^\circ}$ 1,1327	Ein wenig kleiner als 1,6	Sehr scharf ausgespr. R., dunkelhimbeerrot	− 0,40
2. Probe (1,07 % Wasser)					
Frisches Öl	—	$d_{4^\circ}^{15{,}7^\circ}$ 1,0664	> 1,6	Sehr scharf ausgesprochene R.	—
Nach 1 Mon.	—	$d_{4^\circ}^{17{,}2^\circ}$ 1,0664	Zwischen 1,6 u. 1,598	desgl.	—
„ 2 „	—	$d_{4^\circ}^{18{,}2^\circ}$ 1,0708	desgl.	desgl.	—
„ 3 „	—	$d_{4^\circ}^{28^\circ}$ 1,0663	desgl.	Sehr deutl. R.	—

X. Nelkenöl (Eugenia caryophyllata Thunb),

$d_{4^\circ}^{17{,}5^\circ} = 1{,}0646$; $n_D = \left\{\begin{matrix}1{,}50265\\1{,}49868\end{matrix}\right\}$ Doppelte Schicht.

Die von uns untersuchte Probe wich etwas, dem Wert des Brechungsexponenten nach, von den Angaben im Schrifttum

ab. Außerdem besaß sie, erwähntermaßen einen Doppelbrechungsexponenten.

Zusammensetzung: Eugenol 82—96%. Aceteugenol, Caryophyllen, Methylheptylketon usw. Eugenol ist ein Phenol. Die dielektrischen Eigenschaften solcher Verbindungen sind diese:

Guajacol unterkühlt $\varepsilon_{60} = 11{,}72$ (Dobrosserdow),

Kreosol $\varepsilon^{17°} = 10{,}3$ (Löwe).

Da in Eugenol die Seitenkette groß und die Doppelbindung vom Kern entfernt ist (die Entfernung ruft einige Abnahme der *DE* hervor, vgl. Dobrosserdow, a. a. O.), so ist zu erwarten, daß der *DE*-Wert des Eugenols ungefähr = 9 sein wird und der des Öls selbst etwas niedriger. In der Tat ist

$$\underset{\sim}{\varepsilon^{15°}} = 8{,}282.$$

Die Einwirkung des Luftsauerstoffs kann Oxydation der Seitenkette auslösen, ähnlich wie bei Anethol, und zur Bildung von Vanillin und Vanillinsäure führen. Der *DE*-Wert des Vanillins soll kleiner als der des Eugenols sein, da infolge gleichzeitigen Vorhandenseins von Phenol- und Aldehydfunktionen eine gewisse gegenseitige Wirkungslähmung einsetzen kann (vgl. die Daten für Benz- und Salicylaldehyd von Walden und Mathews). Weiter muß die *DE* des Öls beim Übergang des Vanillins in Vanillinsäure noch etwas abnehmen.

Es liegt jedoch auf der Hand, daß bei der Oxydation der ätherischen Öle die Veränderungsvorgänge der Komponentenkonstitution bei weitem komplizierter sind. Die Molekeln werden teilweise abgebaut, wobei Produkte von niedrigem Molekulargewicht entstehen, deren *DE*-Werte sehr hoch sind. So werden die in Nelkenöl entstehenden Produkte der Zerspaltung von Eugenol eben auch Oxydation anderer Bestandteile die besagte Abnahme des *DE*-Wertes einigermaßen verdecken.

1. Probe

	ε	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$^{15°}8{,}282$	$^{17{,}5°}_{4°}1{,}0464$	1,50265 1,49868	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$^{12°}8{,}134$	$^{15{,}2°}_{4°}1{,}0511$	Höchst unklar 1,49825	„	+0,14

1. Probe (Fortsetzung)

	ε	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Nach 2 Mon.	$^{21°}$8,041	$^{21,2°}_{4°}$1,0592	1,50305 1,49875	Sehr deutliche R. Rot mit schwach-violetter Nuance	+0,14
„ 3 „	$^{27°}$7,949	$^{29°}_{4°}$1,0688	— 1,4977	Deutliche R. Rosarot m. flieder-blauer Nuance	+0,30
		2. Probe (1,15% Wasser)			
Frisches Öl	$^{16°}$8,905	$^{15°}_{4°}$1,0496	1,50265 1,49783	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$^{16°}$8,118	$^{16°}_{4°}$1,0501	1,50292 1,49829 } Unklar	„	—
„ 2 „	$^{17°}$8,210	$^{20°}_{4°}$1,0474	1,50315 1,49845 Streifen	Sehr schwache R.	—
„ 3 „	$^{28°}$7,521	$^{28,4°}_{4°}$1,0417	1,5036 1,4990 „	Keine R.	—

XI. Ost-Indisches Sandelholzöl (Santalum album L.),

$d_{4°}^{16,7°} = 0{,}978$; $n_D = 1{,}50713$.

Zusammensetzung des Ost-Indischen Sandelholzöls: α- und β-Santalol bis 90%, Santen, Santanon, Santalan, Teresantalsäure usw.

Die große Anzahl von hochmolekularen Alkoholen in Erwägung ziehend, dürfen wir annehmen, daß die *DE* dieses Öls nicht sehr hoch, nämlich etwa 4—4,5 ist. Tatsächlich haben wir:

$$\underline{\varepsilon^{17°} = 5{,}031.}$$

Die Veränderungen der Konstanten sind folgende:

1. Probe

	ε	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$^{17°}$5,031	$^{16,7°}_{4°}$0,97852	1,50713	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$^{22°}$4,760	$^{27,8°}_{4°}$0,9781	1,50628	Deutliche R.	+ 0,01
„ 2 „	$^{10°}$5,041	$^{11,2°}_{4°}$0,98764	1,50630	Keine R.	+ 0,16
„ 3 „	$^{17°}$4,914	$^{18°}_{4°}$0,98873	1,50710	„	+ 0,03

2. Probe (0,95% Wasser)

	ε	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$^{17°}5{,}031$	$^{16°}_{4°}0{,}97852$	1,49777	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$^{22°}4{,}972$	$^{21°}_{4°}0{,}9802$	1,49752	Deutliche R.	—
„ 2 „	$^{14°}5{,}267$	$^{14°}_{4°}0{,}98467$	1,49897	Keine R.	—
„ 3 „	$^{14°}5{,}364$	$^{14°}_{4°}0{,}98376$	1,49865	„	—

Bei Oxydierung von α-Santalol durch Chromsäure entsteht Santalaldehyd, der weiter in Santalsäure übergeführt werden kann. Außerdem liefert α-Santalol mit Ozon oxydiert das Aldehyd der Exsantalsäure. So veranlassen die eben erwähnten Veränderungen der *DE* bei gleichzeitiger Aldehydreaktion, in beiden Proben nach 1 monatigem Stehen, zur Annahme, daß *DE* des Santalaldehyds höher als die des Santalols ist. Außerdem läßt das Gesamtbild der Veränderungen sämtlicher Konstanten das Ausbleiben scharf ausgesprochener Oxydationsprozesse vermuten.

XII. Eukalyptusöl (Eucalyptus Lab?),

$d_{4°}^{19°}$ 0,92487; $n_D = 1{,}46115$.

Bestandteile: Cineol, Fenchen, Camphen, Butyl-, Valer-, Capronaldehyd usw. Es ist somit zu erwarten, daß die dielektrische Konstante dieses Öls einen Wert von ungefähr 5 haben kann (vgl. Lavendelöl). In Wirklichkeit ist

$$\underset{\sim}{\varepsilon}^{17°} = 4{,}990.$$

Veränderungen der Konstanten: 1. Probe

	ε	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$^{17°}4{,}990$	$^{19°}_{4°}0{,}92487$	1,46115	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$^{22°}4{,}744$	$^{24,8°}_{4°}0{,}92710$	1,4615	Scharf ausgesprochene R.	− 2,47
„ 2 „	$^{10°}5{,}089$	$^{12,9°}_{4°}0{,}94155$	1,46225	Keine R.	− 9,06
„ 3 „	$^{17°}4{,}861$	$^{18°}_{4°}0{,}95175$	1,46335	Spuren	− 9,70

2. Probe (1,02% Wasser)

	s	d	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gew. d. Einwaage in %
Frisches Öl	$^{17°}4{,}990$	$^{19°}_{4°}0{,}92487$	1,46115	Keine R.	—
Nach 1 Mon.	$^{22°}4{,}718$	$^{22{,}7°}_{4°}0{,}9252$	1,4608	Scharf ausgesprochene R.	—
„ 2 „	$^{14°}4{,}878$	$^{12{,}9°}_{4°}0{,}93506$	1,46098	Spuren	—
„ 3 „	$^{14°}4{,}884$	$^{14°}_{4°}0{,}93980$	1,46188	Sehr schwache R.	—

Die Veränderungen sind den beim Sandelholzöl beobachteten ähnlich; es muß hier jedoch bemerkt werden, daß dieses Öl in höchstem Grade flüchtig ist.

Somit ist es uns gelungen, auf Grund der Kenntnis der *DE*-Werte mehrerer Bestandteile bei sämtlichen zwölf untersuchten Ölen den Wert dieser Konstante vorher zu bestimmen, was von uns jeweils zur Evidenz nachgewiesen wurde. Wir konnten ferner für 10 Öle den Verlauf der Veränderungen der fraglichen Konstante voraussagen. Die zwei letzterwähnten Öle bedürfen in dieser Hinsicht einer Nachprüfung, um so mehr, als wir nicht mit Gewißheit behaupten können, daß das Eukalyptusöl unbedingt das Produkt der von uns angegebenen Pflanze ist.

Was den Geruch anbelangt, so muß bemerkt werden, daß bereits von vielen Forschern die Abhängigkeit desselben von der Konstitution des Stoffes hervorgehoben wird. So erklären einerseits Klimont, andererseits Pupe und Majewsky[1]) das Vorhandensein von Geruch durch unbedingtes Vorhandensein besonderer (osmorphorer) Gruppen; eine andere Deutung geben hierfür Wallach und Durran.[2])

Cohn[3]) spricht sich dahin aus, daß das einzig Rationale wäre, die Aromatika nach dem Vorhandensein von verschiedenen osmophoren Gruppen in denselben einzuteilen, da aber die Kenntnis dieser Gruppen vorderhand noch sehr oberflächlich ist, so läßt sich diese Einteilung noch nicht anwenden.

[1]) Ber. 33, 3401 (1900).
[2]) Vgl. Rutowsky, „Die ätherischen Öle“ 1931 (russisch).
[3]) G. Cohn, a. a. O.

Bei Betrachtung dieser Gruppen fällt es sofort auf, daß das Eintreten derselben in den Bestand des Moleküls seine dielektrischen Eigenschaften stark verändert. Die gleiche Wirkung hat der Eintritt von Halogenen zur Folge, die je nach der Lage ebenfalls das Zustandekommen eines Geruchs fördern.

Die Behauptung, der Geruch sei eine Funktion dielektrischer Eigenschaften, dürfte wohl für haltlos gelten; es ist aber immerhin mit Gewißheit das Bestehen eines bestimmten Zusammenhangs zwischen ihnen anzunehmen. So übt die Stellung einer bestimmten Gruppe, etwa im Benzol (ortho, meta, para) einen bestimmten Einfluß sowohl auf den *DE*-Wert als auch auf den Geruch aus. Es wird ferner beim Eintritt von zwei einflußreichen Gruppen (osmophoren) nicht allein eine Lähmung des *DE*-Wertes, sondern auch eine Abnahme der Riechstärke beobachtet usw.

Auf Grund von Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften von 12 Ölen, bei Fehlen von Angaben über die *DE* aromatischer Verbindungen läßt sich natürlich nichts Bestimmtes über diese Wechselbeziehung sagen. Es sind folgend weitere, gerade unter Verwendung der so markanten Manifestation des Wesens der Substanz, als welche die dielektrischen Eigenschaften der letzteren erscheinen, vorzunehmende, in unsere Auffassung des Zusammenhangs zwischen Geruch und Konstitution des Stoffes Klarheit bringende Untersuchungen wünschenswert.

Zusammenfassung

I. Die als markanteste Funktion der Konstitution des Stoffes erscheinenden dielektrischen Eigenschaften charakterisieren ihn von allen physikalischen Eigenschaften am besten. Dabei sind die Grenzen der numerischen Werte dieser Konstante bei den ätherischen Ölen ziemlich groß, so daß einer großen Anhäufung von Daten in einem kleinen Intervall vorgebeugt wird. Es werden ferner die breiteren Schwankungen dieser Konstante, die bei gleichen Ölen beträchtlicher sein sollen als die des spez. Gewichts, die Möglichkeit bieten, die Menge dieser oder jener in dem Öle enthaltenen Komponenten leicht zu bestimmen.

II. Bei der Veränderung von stehengelassenem Öle, bewirkt durch erfolgte Prozesse (Oxydation, Zersetzung, Polymerisation von Bestandteilen usw.), erleidet die stärkste Veränderung, der *DE*-Wert, was ein Kriterium für den Zustand des Öls abgibt.

III. Die Bestimmung des *DE*-Wertes ist durchaus in die technische Analyse der ätherischen Öle (und individuellen Aromatika) aufzunehmen zur leichteren Ermittlung der Echtheit und Frische des Produkts.

Mitteilung aus dem Laboratorium für quantitative Analyse des Odessaer Chemisch-Technologischen Instituts

Beiträge zur Kenntnis der dielektrischen Eigenschaften fetter Öle

Von **T. G. Kowalew** und **W. W. Illarionow**

(Eingegangen am 7. Oktober 1932)

Bereits die alten Untersuchungen über die dielektrischen Eigenschaften der fetten Öle haben mit hinreichender Evidenz gezeigt, daß die *DE*-Werte verschiedener geprüfter Öle, mit Ausnahme von Ricinusöl, nahezu gleich sind, weshalb die Dielektrizitätskonstante nicht von besonderer Bedeutung für die Identifizierung von fetten Ölen sein kann.[1]) Durch Beobachtungen, die der eine von uns neuerdings angestellt hatte, wurde der besagte Umstand bestätigt.[2]) Es ist jedoch die Wichtigkeit dieser Konstante für die Ermittlung des Frischezustands der Produkte vollkommen festgestellt worden durch Untersuchungen der Veränderungen von physikalischen Eigenschaften der stehengelassenen Öle.

Die nachstehende Tabelle bringt einige Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Tabelle I

	Frische Öle	Einwirkung von Luft und Licht (nach 3 Mon.)	Einwirkung v. Licht und Feuchtigkeit (nach 3 Mon.)
Ricinusöl	$\varepsilon_{\sim}^{22°} = 4{,}673$	$^{10°}5{,}437$	$^{16°}5{,}891$
Sesamöl	$\varepsilon_{\sim}^{30°} = 3{,}076$	$^{14°}4{,}259$	$^{19°}3{,}346$
Pfirsichöl	$\varepsilon_{\sim}^{26°} = 3{,}014$	$^{16°}4{,}047$	$^{14°}3{,}470$
Sonnenblumenöl .	$\varepsilon_{\sim}^{32°} = 3{,}099$	$^{14°}4{,}627$	$^{18°}3{,}358$
Sonnenblumenöl, raffiniertes	$\varepsilon_{\sim}^{30°} = 3{,}076$	$^{14°}5{,}092$	$^{14°}3{,}630$
Hanfölfirnis . . .	$\varepsilon_{\sim}^{27°} = 3{,}605$	nach 1 Mon. $^{28°}4{,}351$	$^{20°}3{,}908$

[1]) Salvioni, Att. R. Acad. Linc. **4** [3], 136 (1888); Arons und Rubans, Wied. Ann. **42**, 181 (1891). U. dgl. andere.

[2]) T. G. Kowalew, Untersuchungen über die dielektrischen Konstanten der Pflanzenöle und Firnisse. Einzelausgabe. Leningrad-Moskau 1931 (russisch).

Fortsetzung der Tabelle I

	Frische Öle	Einwirkung von Luft und Licht (nach 3 Mon.)	Einwirkung v. Licht und Feuchtigkeit (nach 3 Mon.)
Olivenöl	$\varepsilon_{\sim}^{22^0} = 3{,}029$	$^{32^0}3{,}990$	$^{22^0}3{,}470$
Mandelöl	$\varepsilon_{\sim}^{26^0} = 3{,}056$	$^{16^0}4{,}314$	$^{14^0}3{,}560$
Senföl	$\varepsilon_{\sim}^{29^0} = 3{,}034$	$^{14^0}5{,}075$	$^{18^0}3{,}305$
Leinöl	$\varepsilon_{\sim}^{30^0} = 3{,}103$	$^{19^0}4{,}617$	$^{20^0}3{,}760$
Hanföl	$\varepsilon_{\sim}^{27^0} = 3{,}085$	$^{19^0}4{,}777$	$^{18^0}3{,}464$
Leinölfirnis . . .	$\varepsilon_{\sim}^{27^0} = 3{,}405$	nach 1 Mon. $^{28^0}4{,}416$	$^{20^0}4{,}142$

In der zweiten, die Veränderungen der Eigenschaften des Olivenöls unter dem Einfluß der Strahlenenergie behandelnden Arbeit desselben Autors[1]) wurden die Veränderungen des *DE*-Wertes dieses Öls mittels paralleler Bestimmung der Veränderungen von Säurezahl und Jodzahl sowie des spez. Gewichts, Lichtbrechungsexponenten und der Indikation der Schiffschen Reaktion untersucht.

Das Öl wurde innerhalb von 3 Monaten dem Licht unter freiem Luftzutritt ausgesetzt. Die Proben wurden, ehe man sie der Sonne aussetzte, tags zuvor der Wirkung verschiedener Bestrahlungen unterworfen, wie: der Ultraviolettstrahlen, Röntgenstrahlen und Radiumstrahlen. Die ursprünglichen Eigenschaften des Öls waren diese: $\varepsilon_{\sim}^{22^0} = 3{,}029$, Jodzahl nach Hübl-Wallers Verfahren 82,17, Säurezahl 10,42.

Wir wollen nun einige Veränderungen dieser Werte betrachten.

Tabelle II

Charakter der Behandlung der Probe	Zeit der Prüfung	ε	Säurezahl	Jodzahl
Vorläufige Belichtung mit Ultraviolettstrahlen vor der Einwirk. des Sonnenlichtes. 60 Min. belichtet	Sofort nach Belichtung	$^{22^0}3{,}315$	11,27	92,53
desgl. 90 „ „	desgl.	$^{22^0}3{,}130$	12,20	91,95
Vorläufige Einwirkung von Ra-Strahlen 100 Stdn.	Nach 2 Mon.	$^{28^0}3{,}382$	36,16	104,95

[1]) T. G. Kowalew, Veränderungen der Eigenschaften des Olivenöls unter dem Einflusse der Strahlenenergie. Einzelausgabe. Leningrad-Moskau 1931 (russisch).

Fortsetzung der Tabelle II

Charakter der Behandlung der Probe	Zeit der Prüfung	ε	Säure-zahl	Jod-zahl
Vorläufige Belichtung mit Röntgenstrahlen. 30 Min. belichtet	Nach 2 Mon.	$^{24^0}3{,}377$	37,41	84,11
desgl. 45 „ „	Nach 3 Mon.	$^{25^0}3{,}525$	63,05	68,55
Vorläufige Einwirkung von Ra-Strahlen 100 Stdn. behandelt	desgl.	$^{29^0}3{,}762$	76,05	89,39
Vorläufige Belichtung mit Röntgenstrahlen. 30 Min. belichtet	desgl.	$^{28^0}3{,}641$	81,59	78,18
Vorläufige Belichtung mit Ultraviolettstrahlen. 120 Min. belichtet	desgl.	$^{22^0}3{,}920$	83,06	59,30
Alleinige Sonnenstrahlenwirkung .	desgl.	$^{32^0}3{,}990$	90,06	40,69
Vorläufige Einwirkung von Ra-Strahlen. 76 Stdn. behandelt	desgl.	$^{29^0}4{,}026$	94,38	95,56 [1]
Vorläufige Einwirkung von Ultraviolettstrahlen. 30 Min. belichtet	desgl.	$^{32^0}4{,}137$	136,11	39,65
desgl. 90 Min. belichtet	desgl.	$^{35^0}4{,}196$	146,63	35,85

In seinem Aufsatz hat der Verfasser die Frage nach dem Zusammenhang zwischen den Veränderungen des *DE*-Wertes und der Säure- bzw. Jodzahl nur nebenbei berührt und daraufhin bloß eine Vermutung über die Abhängigkeit zwischen den Veränderungen des *DE*-Wertes und denen der Konstitution des Öls aufgestellt. Da wir jetzt bestrebt waren, diese Frage möglichst objektiv zu beleuchten, so mußte die Untersuchung des Zusammenhangs der fraglichen Konstante unseres Dafürhaltens bei einem Öle mit etwas höherer Jodzahl vorgenommen werden. Denn es ist wirklich, ungeachtet der geringen Differenz immerhin unverkennbar, daß die *DE*-Werte der trocknenden und

[1]) Wir machen auf die Zunahme der Jodzahl des Öls aufmerksam: in mit ultravioletten Strahlen belichteten Proben sofort nach der Behandlung und weiter in der Radiumwirkung unterworfenen Proben besonders nach 2 monatigem Stehen. Die Zunahme im ersten Falle widerspricht den Ergebnissen der Analyse der Uviolöle (Eibner, Fette Öle, München 1922). Möglicherweise hängen die besagten Zunahmen von dem Ersatz der H-Atome durch Jod ab. Wir erachten es jedoch für notwendig darauf hinzuweisen, daß im Holzöl die Eloestearinsäure bei Jodeinwirkung nur zwei Doppelbindungen zeigt „und erst bei Ultravioletbelichtung und Bromeinwirkung oder bei Hydrierung auch die dritte Doppelbindung zu erkennen gibt" [B. Scheifle, Ztsch. angew. Chem. 42, 787 (1929)].

halbtrocknenden Öle höher sind als die der nicht trocknenden (was ja ganz begreiflich ist, da durch das Bestehen von Ungesättigtsein diese Konstante gesteigert wird), besonders aber, daß diese Werte um so höher steigen, je größer der Gehalt an ungesättigten Säuren im Öle ist. Als solches Öl wählten wir das in bezug auf den *DE*-Wert noch nicht untersuchte Heringslebertranöl (von einer nicht genau festgestellten Art) mit der Jodzahl = 113,59.

Das Öl wurde in 2 Proben ebenso wie die ätherischen Öle (vgl. unsere Arbeit) bewahrt und untersucht.

Nachstehend die tabellarische Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse (vgl. Tab. III und IV).

Die Daten über die Veränderung der Werte von *DE*, Jod- und Säurezahl des Olivenöls zeigen, daß ε sich fast ausschließlich nur bei Veränderung der Säurezahl verändert. So sind die *DE*-Werte bei Proben mit gleichgroßen Jodzahlen aber mit verschiedenen Säurezahlen ungleich, und bei Proben mit verschiedenen Jod-, aber gleichen Säurezahlen gleich.

Dies läßt sich leicht erklären. Die Werte der Dielektrizitätskonstante fetter Säuren sind klein. Z. B. nach Dobrosserdow:[1])

Essigsäure $\varepsilon_{60}^{19^0} = 6{,}25$; Valeriansäure $\varepsilon_{60}^{18{,}4^0} = 2{,}65$; Ölsäure $\varepsilon_{60}^{19^0} = 2{,}32$, nach Kallenberg und Antoni[2]) bei $20^0 = 2{,}56$. Die individuellen Triglyceride sind in dieser Hinsicht sehr wenig untersucht, es läßt jedoch der *DE*-Wert des Triacetin $\varepsilon_{60}^{21{,}2^0} = 6{,}02$, den Säuren entsprechende Werte auch bei anderen Triglyceriden vermuten, da der Wert dieser Konstante bekanntlich mit der Zunahme des Molekulargewichts sich vermindert und da die *DE*-Werte der Carbonsäuren überhaupt klein sind.

Obwohl es nicht leicht ist, den wahren *DE*-Wert des Glycerins genau anzugeben, da die diesbezüglichen Daten verschiedener Forscher nicht übereinstimmen, so ist er doch bedeutend höher als der von Glyceriden und Säuren. Hier einige dieser Daten:

$\varepsilon_{1200}^{15^0} = 56{,}2$ (Thwing); $\varepsilon_{200}^{15^0} = 39{,}1$ und $\varepsilon_{75}^{15^0} = 25{,}4$ (Drude).

---

[1]) Z. russ. ch. O. 41, 1146 (1909).

[2]) Chem. Zentralbl. 1906, II 1818.

Tabelle III. Veränderungen des unter freiem Luftzutritt dem Sonnenlicht ausgesetzten Lebertrans

Zeit der Bestimmung	ε	Säurezahl	Jodzahl	Spez. Gew.	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Veränd. d. Gewichts d. Einwaage	Zustand
Frisches Öl	$^{17°}3{,}034$	6,88	113,59	$d_{4°}^{14°} = 0{,}93262$	1,47315 1,4750 bei 15°	Keine R.	—	Hellgelbe, klare, etwas dicke Flüssigkeit
Nach 12 Tag.	$^{15°}3{,}164$	—	—	$d_{4°}^{16{,}6°} = 0{,}93026$	1,47315	Spuren	+0,01 %	Desgl., aber unangen. Geruch
„ 24 „	$^{15°}2{,}978$	—	—	$d_{4°}^{15{,}9°} = 0{,}93166$	1,47320	Schwache R.	+0,07 %	Sehr unangenehmer Geruch
„ 37 „	$^{15°}3{,}228$	15,65	114,75	$d_{4°}^{16{,}25°} = 0{,}93260$	1,47328	Desgl.	+0,08 %	Desgl.
„ 74 „	$^{15°}3{,}196$	37,96	116,15	$d_{4°}^{16{,}2°} = 0{,}93964$	1,47400	Scharf ausgesprochene R.	+0,58 %	Desgl., jedoch etwas grünlich gefärbt
„ 107 „	$^{18°}4{,}177$	91,14	113,11	$d_{4°}^{18°} = 0{,}96920$	1,47675	Sehr starke Violettfärbung	+2,63 %	Ziemlich dicke, gelbe, etwas grünliche, klare Flüssigkeit
„ 137 „	$^{25°}4{,}425$	180,85	68,58	$d_{4°}^{26{,}4°} = 0{,}99007$	1,47830	Deutliche rote Farbe	Wurde nicht bestimmt	Verdickte gelbe, klare Flüssigkeit. Widerl. Ger. u. Geschm.

Tabelle IV. Veränderungen der Eigenschaften des Lebertrans im Sonnenlicht in Gegenwart von etwas Feuchtigkeit (0,98 %) bei schwachem Luftzutritt ausgesetzter Probe

Zeit der Bestimmung	ε	Säurezahl	Jodzahl	Spez. Gew.	n_D bei 20°	Schiffs Reaktion	Zustand
Frisches Öl	$^{17°}3{,}034$	6,83	113,59	$d_{4°}^{14{,}1°} = 0{,}93262$	1,47315	Keine R.	Hellgelbe, dicke Flüssigkeit, trüb
Nach 12 Tagen	$^{15°}2{,}996$	—	—	$d_{4°}^{13{,}1°} = 0{,}93320$	1,47302	„	Desgl., unangenehm. Heringsgeruch
„ 24 „	$^{15°}3{,}036$	—	—	$d_{4°}^{14{,}2°} = 0{,}93224$	1,47310	Sehr schwache R.	Desgl., aber schwere Trübung
„ 37 „	$^{15°}3{,}136$	—	—	$d_{4°}^{18{,}1°} = 0{,}9300$	1,47308	Desgl.	Desgl.
„ 72 „	$^{15°}3{,}196$	7,41	118,15	$d_{4°}^{17{,}9°} = 0{,}93016$	1,47330	Schwache (helle Violettfärbung)	Ölfirnisgeruch, sehr trüb, Pulverniederschlag
„ 108 „	$^{18°}3{,}209$	9,35	87,04	$d_{4°}^{18{,}3°} = 0{,}93230$	1,47355	Sehr deutliche (Violettfärbung)	Farblos, riecht sehr unangenehm. Sehr trüb, voluminöser pulverartiger Niederschlag
„ 137 „	$^{25°}3{,}280$	14,08	80,93	$d_{4°}^{26{,}6°} = 0{,}92406$	1,47380	Spuren	

Daraus erhellt, daß mit der Zunahme der Säurezahl des Öls, einer Größe, die auch den Gehalt von freiem Glycerin sowie Mono- und Diglyceriden charakterisiert, durchaus ein Ansteigen des ε zu erwarten ist.

Bei Ölen mit größeren Jodzahlen nimmt der *DE*-Wert wie gesagt schnell zu. Die Daten in Tab. III zeigen eine starke Zunahme des spez. Gewichts des Öls, was mit der Veränderung des *DE*-Wertes zusammenhängt. Analoge Verhältnisse sind auch bei den anderen Ölen in den Angaben der besagten Arbeit des einen von uns zu verzeichnen. Nachstehend einige bei frischen Ölen und bei 3 Monate lang aufbewahrten Proben bei Einwirkung von Luft und Licht erzielte Resultate (*DE*-Werte vgl. in Tab. I).

Tabelle V

	Frische Öle	Nach 3 Monaten
Olivenöl	$d_{4^0}^{22^0} = 0{,}9095$	$d_{4^0}^{3,^0} = 0{,}93685$
Sesamöl	$d_{4^0}^{31,8^0} = 0{,}91320$	$d_{4^0}^{15,5^0} = 0{,}94964$
Ricinusöl	$d_{4^0}^{20^0} = 0{,}96040$	$d_{4^0}^{24^0} = 0{,}96688$ (nach 2 Mon.)
Sonnenblumenöl . .	$d_{4^0}^{31,5^0} = 0{,}91309$	$d_{4^0}^{15,5^0} = 0{,}97536$
Leinöl	$d_{4^0}^{25^0} = 0{,}92519$	$d_{4^0} = 0{,}98850$
Sonnenblumenöl, raffiniertes	$d_{4^0}^{30,6^0} = 0{,}9135$	$d_{4^0}^{20^0} = 0{,}9759$ (nach 2 Mon.)

Es sei hier darauf hingewiesen, daß nach Allens[1]) Untersuchungen durch jede 5% freier Säuren das spez. Gewicht des Olivenöls ungefähr um 0,0007 herabgesetzt wird. Im Gegenteil ruft das Anwachsen der Menge der Oxysäuren, zum Teil der Anhydrosäuren, die Zunahme des spez. Gewichts hervor. So hat sich nach Holde[2]) das spez. Gewicht des rohen, in offener Schale $1^1/_2$ Jahre aufbewahrten Rüböls von 0,916 auf 0,924 verändert, wobei die Menge der Oxysäuren von 0 auf 5,1% gestiegen ist. Die Menge der Oxysäuren nimmt in Standölen rapid zu, desgleichen auch natürlich bei Oxydierung des

[1]) Ubbelohde, Handbuch der Chem. und Techn. der Öle und Fette, 1. Bd. Leipzig 1908.

[2]) Ebenda.

Öls in der Linoleumfabrikation. So wird durch Oxydierung des Öls innerhalb 32 Stunden bei 60—80° nach einem, dem zweiten Patent von Waltone (DRP. 83584) ähnlichen Verfahren das Gehalt an Oxysäuren und das spez. Gewicht folgenderweise verändert: von 1,9% auf 21,9% und von 0,937 auf 0,983.[1])

Mit dem Anwachsen des Gehalts an diesen Säuren ist unbedingt eine Zunahme des ε des Öls zu erwarten, da OH eine einflußreiche Gruppe ist. Mithin läßt sich der hohe *DE*-Wert des Ricinusöls sehr einfach mit dem Vorhandensein von Ricinolsäure in demselben erklären. Desgleichen erklärt sich die kleine Veränderung des *DE*-Wertes durch das Bestehen einer geringen Anzahl der Doppelbindungen in den Säuren, weshalb die Zunahme dieser Konstante, ebenso wie im Olivenöl, hauptsächlich auf Kosten der Zunahme von freiem Glycerin, auch Mono- und Diglyceriden stattfindet. Da die Spaltung des Ricinusöls in Gegenwart von Wasser sehr leicht verläuft, so ist die größere Zunahme des ε in der zweiten Probe begreiflich (das spez. Gewicht wurde $^{15^0}0{,}96612$, also kleiner als in der ersten Probe).

Es ist bekannt, daß das gleichzeitige Vorhandensein von zwei OH-Gruppen die fragliche Konstante nicht herabsetzt. Bei weiterer Vermehrung der OH-Gruppen nimmt ε jedoch ein wenig ab. So besitzt

Äthylalkohol $\varepsilon_{\sim}^{14,7^0} = 26{,}8$; Äthylenglykol $\varepsilon_{60}^{16,5^0} = 42{,}2$ und Glycerin (nach Drude) $\varepsilon_{230^0}^{15^0} = 39{,}1$.

Daraufhin wird uns der gleiche Veränderungsgrad der Größe der in Rede stehenden Konstante von rohem Sonnenblumenöl, Hanföl und Leinöl begreiflich, da er dadurch bedingt wird, daß die *DE*-Werte der entstandenen Hexaoxylein- und Tetraoxystearinsäure sich wahrscheinlich wenig voneinander unterscheiden. Die gesteigerte Veränderung des ε und der anderen Konstanten des raffinierten Öls hängt natürlich von der energischen Wirkung der Desodoration ab, die das Molekül teilweise schwächt (lockert), das sich dadurch weiterhin leichter unter dem Einfluß von äußeren Ursachen, wie die oxydierende Wirkung

[1]) Die Analysen der Linoleumfabrik in Odessa im Jahre 1930.

des Luftsauerstoffs, verändert (vgl. die Untersuchungen von Holde[1]) über rohes und raffiniertes Rüböl).

Bei all dem ist zu beachten, daß die Veränderungen der *DE* von Ölen nicht allein der Bildung von freiem Glycerin, Mono- bzw. Diglyceriden und von Oxysäuren auf Rechnung gestellt werden darf. So enthalten ranzige Öle nach Nagle[2]) verschiedene Verbindungen von geringem Molekulargewicht, deren Vorhandensein sich gewissermaßen durch die Spaltung der wahrscheinlich entstandenen Peroxyde und möglicherweise der in sehr geringen Mengen zur Bildung kommenden Ozonide[3]) erklären läßt. Aldehyde wurden von uns konstatiert. Es sind aber sowohl diese als auch andere obenerwähnte Verbindungen nur in geringer Menge vorhanden, so daß sie den *DE*-Wert fast nicht verändern können, obwohl sie einen positiven Einfluß im Sinne von dessen Steigerung ausüben.

Auf Grund all des Dargelegten lassen sich Veränderungen der *DE* in Ölen nach der Säurezahl und dem Oxysäuregehalt quantitativ bestimmen. Die Zusammenstellung der Angaben über die Veränderung der *DE* von Oliven-, Ricinus- und Fischöl zeigt, daß diese Konstante bei restlosem Abbau der Glyceride etwa um 1,1—1,2 zunimmt. Deren weitere Zunahme ist in der Hauptsache auf Rechnung der Bildung von Oxysäuren zurückzuführen.

---

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 332.

[2]) Hefter, Techn. der Fette und Öle, 1. Bd. Berlin 1906.

[3]) Eibner, Fette Öle. München 1922; C. Harries u. H. O. Türk, Ber. 39, 3732 (1906); E. Erdmann, F. Bedford u. F. Raspe, Ber. 42, 1337 (1909).

Über die α-Brom-n-buttersäure

(II. Mitteilung)[1])

Die Zerlegung der racem-Säure

Von **R. Ahlberg**

(Eingegangen am 5. November 1932)

Aus einer (−)-α-Aminobuttersäure vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = -7{,}43^0$ ist durch Behandlung mit Brom und Stickoxyd erstmalig eine optisch aktive α-Brombuttersäure erhalten worden.[2]) Sie zeigte $[\alpha]_D^{0} = +15{,}43^0$ und konnte durch Behandeln mit Ammoniak wieder in Aminobuttersäure übergeführt werden. Hierbei entstand aber ein Produkt mit $[\alpha]_D^{0} = +5{,}11^0$. Außer dem Konfigurationswechsel ist also auch teilweise Racemisation bei den Reaktionen eingetreten.

Aus der nachstehenden Untersuchung geht hervor, daß die so erhaltene (+)-α-Brombuttersäure und also auch die (−)-α-Aminobuttersäure nur zu etwa der Hälfte aus aktivem Material bestanden.

Für die Durchführung gewisser Untersuchungen bedurfte ich aber reiner aktiver Brombuttersäuren. Es wurde darum versucht, die racem-Brombuttersäure zu zerlegen. Die ersten Versuche ergaben zwar nur unbefriedigende Resultate; die Versuche wurden aber so lange mit natürlichen und künstlich hergestellten Basen fortgesetzt, bis es gelang, die (−)-α-Brombuttersäure über das Strychninsalz rein zu erhalten. Diese Methode ist aber recht mühsam und kann nur vorläufig als befriedigend angesehen werden. Ferner muß nach einem Wege gesucht werden, um die (+)-Säure zu erhalten. Außer der Darstellung der (−)-Säure über das Strychninsalz sollen auch die mit negativem Resultat ausgefallenen Versuche beschrieben werden als Material für spätere Untersuchungen.

[1]) I. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **135**, 282 (1932).

[2]) Ztschr. physiol. Chem. **77**, 474 (1912).

Mit folgenden aktiven Basen ist die Zerlegung versucht worden: Brucin, Strychnin, Cinchonin, Cinchonidin, (+)-[α-Amino-α-phenyl-äthan], (−)-[α-Amino-α-naphthyl-(2)-äthan], (−)-Isodiphenyloxäthylamin und (+)-{α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin}. Die Basen Cinchonin und Cinchonidin sind mit der Säure sowohl in dem molekularen Verhältnis 1:2 (neutrale Salze) als auch im Verhältnis 1:1 (basische Salze) zusammengebracht worden.

Von den so erhaltenen Salzen konnten die beiden Cinchoninsalze, das neutrale Salz des Cinchonidins und das Salz des (+)-Phenyläthylamins nicht krystallinisch erhalten werden. Von den übrigen wurden nur vermittels der Salze des Strychnins und des (+)-{α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamins} aktive Brombuttersäuren erhalten, die eine größere Drehung zeigten als die aus der (−)-Aminobuttersäure erhaltene[1]); nur das Strychninsalz ergab eine Säure mit maximaler Drehung.

Alle nicht krystallisierenden Salze wurden mehrmals hergestellt — hierzu gehörte anfangs auch das Strychninsalz —. Die Wiederholungen derselben Versuche wurden dadurch veranlaßt, daß die Salzlösungen der α-Brombuttersäure schon bei Zimmertemperatur sich langsam zersetzen, wobei die gebildeten Produkte als Verunreinigungen die Neigung zum Krystallisieren des Salzes erschweren. Diese auf die nicht krystallisierenden Salze verwendete Sorgfalt war aber auch dadurch begründet, daß alle die benutzten künstlichen Basen für die Zerlegung der Brombuttersäure eigens nach der Literatur hergestellt werden mußten; eine sehr zeitraubende Arbeit.

Bei den wiederholten Versuchen wurden verschiedene Lösungsmittel versucht; dabei wurde dann erst festgestellt, daß das Strychninsalz aus starkem Alkohol krystallisierte und später, daß damit die vollständige Zerlegung durchführbar war.

Die erwähnten Schwierigkeiten dürften die Tatsache erklären, daß ein in mehrfacher Hinsicht so wichtiger Körper wie die α-Brombuttersäure nicht schon früher in ihre optischen Komponenten zerlegt worden ist.

Die (−)-α-Brombuttersäure erhält man über das Strychninsalz in folgender Weise, wobei Temperaturen über 50 bis 55° C nur während Bruchteilen von einer Minute angewandt werden dürfen.

Zu 300 ccm Alkohol von 95 Volumprozent setzt man 50 g α-Brombuttersäure (dargestellt aus reiner, synthetischer Buttersäure), erwärmt bis etwa 40° und löst darin 100 g gefälltes Strychnin auf, was durch Umrühren mit dem Glasstabe in weniger als 1 Minute vor sich geht. Bei 55° C ist die Lösung noch nicht gesättigt, so daß eventuell zu früh abgeschiedene Krystalle sich leicht wieder lösen lassen. Die klare Lösung wird sofort abgekühlt und bei 0—5° zur Krystallisation gebracht. Wenn man dabei rührt, kann die Krystallmasse schon $^1/_2$ Stunde nach dem Abkühlen auf 5° filtriert werden. Bei den folgenden Umlösungen wird so viel Alkohol von 95 Vol.-Proz. angewandt, daß er das Salz beim Erreichen von 55° oder höchstens 60° in Sekunden auflöst. Jedes Gramm Salz braucht hierfür etwa 2,5 ccm Alkohol. Durch acht Umkrystallisierungen erhält man so das Salz der reinen (—)-Säure. Die Salzmenge ist aber inzwischen von etwa 150 g auf 12—15 g reduziert worden.

Durch Polarisieren der Säure aus der letzten Mutterlauge kann man sich von der Vollständigkeit der Zerlegung leicht überzeugen. Die letzte Menge des (+)-sauren Salzes bleibt nämlich beim Umkrystallisieren vollständig in der Mutterlauge, so daß reines (—)-Salz im Gleichgewicht schon mit einer ziemlich unreinen Mutterlauge steht (vgl. unten). Diese Tatsache ist für die Vollständigkeit der Zerlegung ein gutes Indizium. Die Drehung der Säure aus der Mutterlauge liegt inzwischen immer ein wenig niedriger als bei dem krystallisierten Salz, auch wenn reines Salz umkrystallisiert wird. Ob dies eine Folge ist nur von Zersetzung oder auch von Racemisation, wurde nicht untersucht.

Um die freie (—)-Säure zu erhalten, wird das Strychninsalz (30 g) in der dreifachen Menge Wasser gelöst und die Lösung mit einem Überschuß von Kochsalzlösung (5 g Salz) versetzt. Hierbei scheidet sich das Strychnin als Hydrochlorid beinahe vollständig aus, während die Säure als leicht lösliches Natriumsalz in der Lösung bleibt; das Strychninsalz wird abfiltriert und gewaschen. Beim Zusatz von konz. Salzsäure zu der Mutterlauge fällt die Säure als Öl teilweise aus, zusammen mit kleinen Mengen von Strychninhydrochlorid, die aber nunmehr keine Ungelegenheit bereiten. Die Säure wird in frisch destilliertem Äther aufgenommen.

Bei den aktiven α-Brompropionsäuren ist schon bei Zimmertemperatur Selbstracemisation gefunden worden.[3]) Ferner beträgt für eine Reaktion an dem α-Kohlenstoffatome der Brombuttersäure der Temperaturkoeffizient 5,5.[4]) Es schien darum nicht ratsam, die aktive α-Brombuttersäure ohne weiteres einer Destillation bei dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe, also bei einer Siedetemperatur der Säure von etwa 115° zu unterwerfen. Da niedrigerer Druck nicht zur Verfügung stand, wurde versucht, die Säure im Vakuum bei 50° C durch einen getrockneten Luftstrom zu reinigen, was schon nach einer Stunde mit 2 Liter Luft befriedigend gelang (vgl. unten). Eben darum wurde beim Extrahieren der Säure aus der Wasserlösung nur Äther angewandt, der durch Destillation gereinigt worden war, damit keine unflüchtigen Verunreinigungen mit dem Äther zugeführt würden. Auf diesem Wege wurde eine Säure (8,6 g Säure aus 30 g Salz) mit dem spez. Gewichte $D_4^{15} = 1{,}5721$ erhalten, während früher für die racem-Säure $D_{15}^{15} = 1{,}5723$ angegeben worden ist.[5])

Bestimmung des Äquivalentgewichtes. 0,1734, 0,1412 g Säure verbrauchten 10,33, 8,43 ccm 0,1003 n-Bariumhydroxydlösung.

Äquiv.-Gew. Ber. 167,0 Gef. 167,4, 167,0

Da die Zerlegungsversuche noch nicht endgültig abgeschlossen sind, und die gewonnene aktive Säure für synthetische Zwecke angewandt werden sollte, ist ein Destillationsversuch mit der reinen aktiven Säure nicht ausgeführt worden. Ein Präparat mit niedrigerem Drehungsvermögen wurde inzwischen zweimal destilliert und zeigte nach der zweiten Destillation keine Verminderung der Drehung. Bei Zimmertemperatur aufbewahrt, konnte während 20 Tage keine Drehungsverminderung wahrgenommen werden.

Die Drehung beträgt für die reine (—)-Säure $[\alpha]_D^{16} = -32{,}3°$, $[M]_D^{16} = -54{,}0°$ und für eine 0,2-molare wäßrige Lösung des Natriumsalzes $[M]_D^{16} = -4{,}0°$ (über Drehungen der Säure in anderen Lösungsmitteln vgl. unten).

---

[3]) Ann. Chem. **370**, 237 (1909).

[4]) Dies. Journ. [2] **135**, 300 (1932).

[5]) Der hier gefundene Wert von D_{15}^{15} betrug 1,5741. Über die Werte für racem-Säure vgl. Journ. chem. Soc. London **65**, 429 (1894); dies. Journ. [2] **135**, 300 (1932).

Beschreibung der Versuche

Zerlegung der racem-Säure über das Strychninsalz

Die Versuche zur Zerlegung der Brombuttersäure über das Strychninsalz haben anfangs sehr wechselnde Resultate ergeben, wovon die folgenden drei, gleichzeitig ausgeführten Versuche 1a—1c, Zeugnis ablegen.

Versuch 1a. In 150 ccm Alkohol von 96 Gewichtsprozent wurden 16,7 g Brombuttersäure und 33,4 g Strychnin gelöst. Bei 0° C wurden 34,0 g Krystalle erhalten. Die Säure aus der Mutterlauge zeigte in Äther $[\alpha]_D = +8^0$.

Versuch 1b. Dieselben Mengen wie oben wurden in 100 ccm Alkohol von 85 Gewichtsprozent gelöst. Bei 0° C wurden 24,0 g Salz abgeschieden, also gerade die Hälfte. Die Säure aus der Mutterlauge zeigte in Äther $[\alpha]_D = +4^0$.

Versuch 1c. Dieselbe Menge Base und Säure wie bei den vorstehenden Versuchen wurde in 60 ccm Alkohol von 67 Gewichtsprozent gelöst. Es wurden bei 0° C 16 g Salz erhalten. Die Säure aus dem krystallisierten Salz zeigte in Äther gelöst $[\alpha] = -11{,}7^0$.

Die Krystallisation scheint durch Verunreinigungen sehr stark beeinflußt zu werden. So wurde in einem Falle keine Krystallisation aus einer übersättigten Lösung erhalten, wofür die einzige Erklärung darin gefunden werden konnte, daß der als Lösungsmittel angewandte Alkohol durch Abdestillieren (bei 80—100 mm) aus einer alkoholischen Lösung des β-Naphtholbenzylaminsalzes erhalten worden war.

Versuch 2. Die hier befolgte Methode der Zerlegung lieferte die besten Ergebnisse. In 120 ccm Alkohol von 95 Volumprozent wurden 20 g Brombuttersäure und 40 g Strychnin gelöst. Es wurden 47 g Salz bei 5° C erhalten; diese Menge ging bei schnellem Erwärmen auf 60° mit 115 ccm Alkohol in weniger als einer halben Minute in Lösung. Das Umkrystallisieren wurde in gleicher Weise wiederholt. Aus einem Teil der Mutterlauge der sechsten Umkrystallisation wurde nach Wasserzusatz die Säure mit Schwefelsäure freigemacht und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung zeigte $1\,\alpha = -0{,}23^0$; 2,00 ccm der Lösung verbrauchten zur Neutralisation 1,67 ccm 0,1023 n-Bariumhydroxydlösung. Hieraus ergibt sich $[\alpha]_D = -16^0$ bei etwa 15—16° C. Bei fortgesetztem Umkrystallisieren wurde jedesmal in der Mutterlauge das Drehungsvermögen der Säure in der angegebenen Weise bestimmt. Es wurde gefunden für die freie Säure aus der Mutterlauge beim

sechsten	Umkrystallisieren	$[\alpha]_D = -16^0$;	auskrystallisierte Salzmenge	9,5 g
siebenten	„	$[\alpha]_D = -19^0$;	„ „	7,3 g
achten	„	$[\alpha]_D = -23{,}5^0$;	„ „	5,7 g
neunten	„	$[\alpha]_D = -32^0$;	„ „	3,9 g
zehnten	„	$[\alpha]_D = -31^0$;	„ „	2,8 g

Nach diesen Bestimmungen war also mit der achten Umkrystallisation die maximale Drehung für das Salz erreicht. Die Salzmenge war hier 5,7 g. Es wurden 2,8 g zehnmal umkrystallisiertes Salz erhalten und durch systematisches Einengen und Umkrystallisieren aus dem nicht verbrauchten Teil der Mutterlaugen noch 3,6 g Salz von derselben Reinheit.

Analyse von $C_{21}H_{22}O_2N_2$, $HOCOC_3H_6Br$, $3H_2O$ (Mol.-Gew. 555).

0,6540, 0,6518 und 0,6415 g Salz, das in der Luft längere Zeit aufbewahrt worden war, verbrauchten nach Kjeldahl 4,74, 4,66 und 4,72 ccm n/2-HCl[6];

0,3101 g Salz verbrauchten nach dem Erhitzen mit Kaliumhydroxydlösung 5,55 ccm 0,1002 n-$AgNO_3$.

Eine Salzmenge wurde unmittelbar nach dem Absaugen in einen Vakuumexsiccator über Schwefelsäure gestellt. Nach 20 Minuten betrug das Gewicht 0,3291 g, nach weiteren 3 Stunden 0,3290 und nach 10 Stunden 0,3287. Bei den Wägungen war das Salz zwischen Uhrgläsern aufbewahrt. Trotzdem wurde eine Gewichtszunahme von 0,0002—0,0003 g während der ersten 30 Minuten nach dem Herausnehmen aus dem Exsiccator beobachtet. Das Salz wurde nun an die Luft gelegt und von Zeit zu Zeit gewogen. Hierbei wurde ein anfangs langsames Abnehmen des Gewichtes gefunden, das nach etwa 24 Stunden die größte Geschwindigkeit erreicht hatte, um dann wieder langsamer zu werden. Erst nach etwa 8 Tagen wurde das konstante Gewicht, 0,3106 g, erreicht. — Weder im Exsiccator über Schwefelsäure, noch bei mäßigem Erhitzen konnte eine weitere Gewichtsabnahme konstatiert werden.

		% N		% Br
Gef.	5,07,	5,00	5,13	14,35
Ber.		5,04		14,42

Die Art der Gewichtsveränderung und die Analyse deuten darauf hin, daß das über Schwefelsäure getrocknete Salz noch Krystallalkohol enthält, der aber an der Luft unter Umwandeln der Krystalle und Aufnahme von Krystallwasser abgegeben wird. Hierauf deutet auch der Befund, daß ein Salz, das längere Zeit an der Luft aufbewahrt worden ist, sich langsamer in warmem Alkohol auflöst als frisch abgeschiedenes.

[6]) Analyse von Ingenieur Erik Walldén ausgeführt.

Um zu untersuchen, ob die Säure ohne Destillation in reinem Zustand erhältlich sei, wurden teilweise eingetrocknete Mutterlaugen des Strychninsalzes in Wasser gelöst, die Säure in der oben angeführten Weise freigemacht und in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand in einen kleinen Destillierkolben übergeführt, der mit einem bis auf den Boden reichenden Siedefaden versehen wurde. Der Kolben wurde mit der Wasserstrahlpumpe verbunden, wodurch ein Luftstrom durch die Capillare gesaugt wurde, dessen Stärke in einer Stunde 2 Liter, bei Atmosphärendruck gemessen, betrug. Die Luft war getrocknet; der Kolben stand in einem Bade von 50—55° C und der Druck im Kolben wurde bei 18—20 mm Hg gehalten. Nach 3 Stunden hatte die Säure das spez. Gew. $D_{15}^{15} = 1{,}5309$, und nach 5 weiteren Stunden $D_{15}^{15} = 1{,}5301$, während für racem-Säure $D_{15}^{15} = 1{,}573$ angegeben ist. Auf diesem Wege ist also eine Reinigung von Säuren, die Zersetzungsprodukte enthalten, undurchführbar. Für eine Säure aus reinem krystallisierten Salz liegt, wie oben angeführt, die Sache anders.

Eine aus Mutterlaugen des Strychninsalzes freigemachte Säure zeigte in 43 prozent. ätherischer Lösung die Drehung $[\alpha]_D = -16{,}4°$. Nach einer Vakuumdestillation wurde gefunden $\alpha/4 = -5{,}80°$, $[\alpha]_D = -14{,}7°$ und nach einer zweiten, 15 Minuten dauernden und bei 15 mm ausgeführten Destillation $\alpha/4 = -5{,}83°$. Racemisation ist also während dieses Erwärmens nicht eingetreten.

Folgende Bestimmungen des Drehungsvermögens der (−)-Säure sind ausgeführt worden.

Reine Säure: $\alpha/4 = -12{,}68°$ bei 16,5° C und 20 Tage später $\alpha/4 = -12{,}71°$ bei 15,5° C. Mit dem spez. Gewicht von 1,572 ergibt sich hieraus

$$[\alpha]_D^{16} = -32{,}3° \quad \text{und} \quad [M]_D^{16} = -54{,}0°.$$

Säure in Kohlenstofftetrachloridlösung: Durch Auflösen von 0,5836 g Säure in CCl_4 zu 7,00 ccm wurde eine 0,5 molare Lösung hergestellt, mit der bei 16 und 25° im Dezimeterrohr die Drehungen $\alpha = -2{,}59°$ und $\alpha = -2{,}57°$ abgelesen wurden. Hieraus ergibt sich $[\alpha]_D^{16} = -31{,}1°$ und $[\alpha]_D^{25} = -30{,}8°$. — 0,4143 g Säure zu 25 ccm gelöst, gaben eine 0,1 molare Lösung, für welche bei denselben Temperaturen $4\alpha = -2{,}10°$ und $4\alpha = -2{,}07°$ gefunden wurden: $[\alpha]_D^{16} = -31{,}7°$ und $[\alpha]_D^{25} = -31{,}2°$.

Säure in Ätherlösung: Sämtliche Bestimmungen während der Zerlegungsversuche sind in wasserhaltigem Äther

ausgeführt worden. Folgende Drehungsbestimmung ist darum mit reiner Säure ausgeführt worden. Äther wurde mit Wasser bei 16° geschüttelt und mit diesem Äther 0,4186 g Säure zu 25 ccm gelöst: $4\alpha = -2{,}30°$ [7]); $[\alpha]_D^{16} = -34{,}4°$.

Säure in wäßriger Lösung: 0,4150 g Säure in Wasser zu 25 ccm gelöst zeigten bei 16° C $\alpha = -1{,}66°$. Bei 25° C wurde dieselbe Drehung gefunden. Hieraus folgt für eine 0,1 molare Lösung $[\alpha_D]_D^{16} = [\alpha]_D^{25} = -25{,}0°$.

Natriumsalz in wäßriger Lösung: 0,8366 g Säure wurden mit 0,24 n-Natriumhydroxyd bis zu schwach alkalischer Reaktion versetzt und die Lösung dann mit Wasser auf 25,0 ccm verdünnt. Die so erhaltene 0,2 molare Salzlösung zeigte $1\alpha = -0{,}08°$; $[M]_D^{16} = -4{,}0°$.

Zerlegungsversuche mit (+)-{α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} [8])

Zu 240 ccm Alkohol (von 95 Volumprozent) wurden 24 g Brombuttersäure gegeben und in dieser Lösung bei 30° C 36 g der genannten Base glatt gelöst; darauf wurde die Lösung bis zu beginnender Trübung mit Wasser versetzt. Es trat unmittelbar Krystallisation ein, wobei 32 g Substanz erhalten wurden. Hiervon konnten nur 25,5 g in 200 ccm Alkohol gelöst werden, während die übrigen 6,5 g in Alkohol sehr schwer löslich waren. Da die Base sehr schwach ist und aus ihren Salzen nicht ohne teilweises Zerfallen frei gemacht werden kann, sind diese 7,5 g wahrscheinlich durch Hydrolyse in Freiheit gesetzte Base und ihre Zersetzungsprodukte.

Aus jenen 200 ccm Lösung wurden durch Fällen mit Wasser 20,8 g einmal umkrystallisiertes Salz erhalten. Hiervon wurden 0,4 g für die Bestimmung der Drehung abgetrennt, die übrigen 20,4 g konnten bis auf 0,8 g von 140 ccm Alkohol gelöst werden. Das Zusetzen von Wasser ergab dann nur 10,2 g zweimal umkrystallisiertes Salz. Nachdem das Salz ein drittes Mal in derselben Weise umkrystallisiert worden war, wurde es getrocknet und dann mit Benzol gewaschen. Da-

[7]) Es wurde natürlich dafür gesorgt, daß kein Überdruck im Rohr vorhanden war.

[8]) Gazz. chim. ital. 36 II, 392 (1906).

durch konnten nämlich freie Base und Zersetzungsprodukte herausgelöst werden, während das reine Salz in Benzol unlöslich ist. So wurden 4,5 g analysenreines, dreimal umkrystallisiertes Salz erhalten.

Um zuverlässige Drehungsbestimmungen ausführen zu können, mußten die hierfür angewandten, in Wasser vollständig unlöslichen Substanzmengen folgendermaßen behandelt werden. 0,4 g Salz wurde mit 4 ccm Alkohol, 5 ccm Wasser, 1 ccm 1 molar-Sodalösung und 10 ccm Benzol im Scheidetrichter geschüttelt. Nach vollständigem Lösen des Salzes wurde die wäßrige Schicht mit dem Natriumsalz der Brombuttersäure in einen zweiten Scheidetrichter übergeführt, mit Säure zerlegt und die Brombuttersäure in Äther aufgenommen. Aus 0,4 g zweimal (dreimal) umkrystallisiertem Salze wurde für die Ätherlösung $1\,\alpha = +\,0{,}45^0$ $(+\,0{,}52^0)$ gefunden. 1 ccm derselben Lösung verbrauchte 1,15 (1,18) ccm 0,102 n-Bariumhydroxyd. Hiernach wurde für die Säure aus zweimal (dreimal) umkrystallisiertem Salze die spez. Drehung $[\alpha]_D = +\,22{,}9^0$ $(+\,25{,}9^0)$ gefunden. Weitere Umkrystallisationen erschienen bei den kleinen Substanzmengen nicht lohnend.

Analyse von $C_{17}H_{15}ON$, $HOCOC_3H_6Br$

0,3596 g Substanz in säurefreiem Alkohol restlos gelöst verbrauchten 8,62 ccm 0,1005 n-Bariumhydroxyd (Phenolphthalein). Der Kolben stand bei der Titration in Eiswasser und nach dem Abfiltrieren der Base konnte kein Ammoniak nachgewiesen werden.

0,6019, 0,6689 g Substanz verbrauchten nach Kjeldahl 2,97, 3,18 n/2-Salzsäure.[9])

	Äquiv.-Gew.	% N
Gef.	417,4	3,45, 3,33
Ber.	416,3	3,37

Aus der ersten Mutterlauge wurde die Säure frei gemacht. In Ätherlösung zeigte sie $[\alpha]_D = -\,10{,}3^0$.

Zerlegungsversuche mit anderen Basen

Brucinsalz. 3,34 g α-Brombuttersäure und 9,32 g gefälltes Brucin ließen sich in 15 ccm Alkohol glatt lösen; die Lösung wurde bei $+\,5^0$ zur Krystallisation gestellt. Man erhielt 7,0 g lufttrocknes Salz. Aus der mit Wasser verdünnten Mutterlauge, die die kleinere Hälfte des Salzes enthielt, wurde die Säure frei gemacht und in Äther aufgenommen. Diese

Lösung zeigte in einem 4 dm-Rohr $4\alpha = +0{,}19^0$; 1,00 ccm verbrauchte 2,25 ccm 0,102 n-Bariumhydroxyd. Die Säure der Mutterlauge hatte also $[\alpha]_D = +1{,}2^0$.

Cinchonidinsalz. In 6 ccm Alkohol von 95% wurden 3,34 g α-Brombuttersäure und 5,90 g Cinchonidin gelöst und die Lösung zur Krystallisation bei 5° gestellt. Es wurden 5,2 g lufttrocknes Salz erhalten. Die Säure aus der Mutterlauge zeigte in Äther $4\alpha = 0{,}16^0$. Von dieser Lösung verbrauchten 2,00 ccm 6,02 ccm 0,102 n-Bariumhydroxyd. Hieraus ergibt sich für die Säure in der Mutterlauge $[\alpha]_D = +0{,}8^0$.

Salz von (—)-[α-Amino-α-naphthyl(2)-äthan].[9] 1,7 g Base und 1,7 g Brombuttersäure wurden in 10 ccm 50prozent. Alkohol gelöst, und dann mit Wasser auf 75 ccm verdünnt. Während 12 Stunden krystallisierten 1,25 g Salz. Aus der Mutterlauge wurde die Säure frei gemacht. Sie zeigte in Äther $2\alpha = -0{,}44^0$; 3 ccm derselben Lösung verbrauchten 8,15 ccm 0,102 n-Bariumhydroxyd. Hieraus ergibt sich $[\alpha] = -5^0$ für die Säure aus der Mutterlauge; es entspricht das einer etwas höheren Rechtsdrehung für die Säure in dem krystallisierten Salze.

(—)-Diphenyloxyäthylaminsalz.[10] Aus 27,5 g weinsaurem Salze wurde die Base frei gemacht und mit 11,8 g α-Brombuttersäure in 50 ccm Alkohol gelöst. Die Lösung wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt, wobei sich 12,3 g Salz abschieden. Das Salz wurde in der gleichen Weise dreimal umkrystallisiert, und schließlich 6,2 g Salz erhalten. Die zugehörige Säure zeigte in 55 ccm Äther $4\alpha = -0{,}29^0$. Da in der Ätherlösung die Säurekonzentration zu 4,55 g in 100 ccm bestimmt wurde, ergibt sich $[\alpha]_D = -1{,}6^0$.

Örebro (Schweden), November 1932.

---

[9]) E. Samuelsson, α- und β-Naphtäthylamin. (Doktorarbeit) Lund 1923.

[10]) Ann. Chem. 307, 114 (1899) und 337, 321 (1904).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

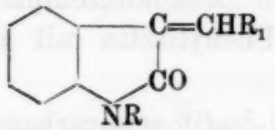
Über Abkömmlinge von N-substituierten Oxindolen und Isatinen

Von **R. Stollé**

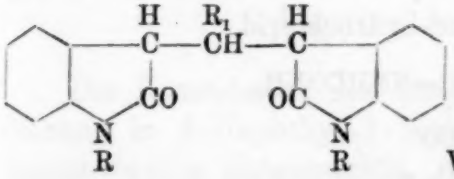
(Nach Versuchen von **H. Hecht**[1]) und **W. Becker**[2])

(Eingegangen am 8. November 1932)

In Fortsetzung der früheren Untersuchungen[3]) werden zunächst weitere Kondensationsprodukte der Oxindole mit Aldehyden beschrieben.

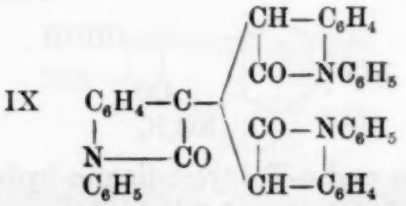


I $R = C_2H_5$, $R_1 = (CH_3)_2NC_6H_4$
II $R = C_6H_5$, $R_1 = CH_3OC_6H_4$
III $R = C_6H_5$, $R_1 = (CH_3)_2NC_6H_4$



IV $R = C_2H_5$, $R_1 = C_6H_5$
V $R = C_2H_5$, $R_1 = CH_3OC_6H_4$
VI $R = C_6H_5$, $R_1 = C_6H_5$
VII $R = C_6H_5$, $R_1 = CH_3OC_6H_4$
VIII $R = C_6H_5$, $R_1 = (CH_3)_2NC_6H_4$
VIIIa $R = C_6H_5$, $R_1 = (C_2H_5)_2NC_6H_2Cl$

Das Kondensationsprodukt von 1 Mol. Phenylisatin mit 2 Mol. Phenyloxindol, Di-(phenyl-1-oxindolyl)-3,3′-phenyl-1-oxindol[4])



IX

entsteht auch bei Einwirkung von Nitrosodimethylanilin in Gegenwart von Natriumäthylat auf Phenyl-1-oxindol, wohl

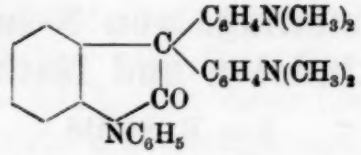
[1]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1923. „Über Abkömmlinge des Phenyloxindols und des Äthyloxindols.

[2]) Inaug.-Diss. Heidelberg 1924. „Über Abkömmlinge des Isatins."

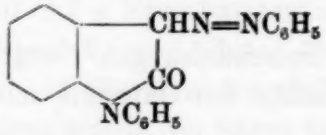
[3]) Dies. Journ. [2] **105**, 137 (1922); **128**, 111 (1930).

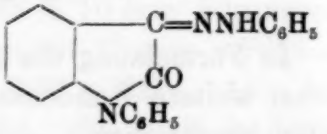
[4]) Dies. Journ. [2] **105**, 139 (1922).

durch Kondensation von zunächst gebildetem Phenyl-1-isatin-dimethylaminoanil-3[1]) mit unverändertem Phenyl-1-oxindol. Phenylisatin lagert sich unter dem Einfluß von Chlorzink mit Dimethylanilin zu Phenyl-1-oxy-2-bis-(p-dimethylanilino-3,3)-indolin zusammen.

X 

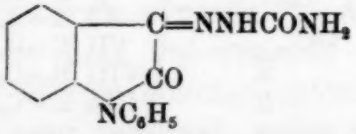
Benzolazo-3-phenyl-1-oxindol (XI) bzw. Phenyl-hydrazon-3-phenyl-1-isatin (XII)

XI 

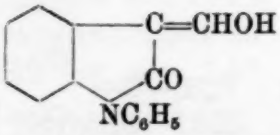
XII 

wurde sowohl bei der Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Phenyl-1-oxindol als auch aus Phenylisatin mit Phenylhydrazin gewonnen.

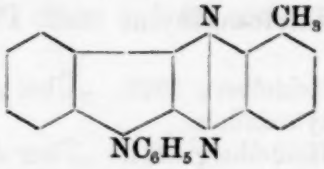
Entsprechend entsteht Phenyl-1-isatin-semicarbazon aus Phenyl-1-isatin und Semicarbazid-hydrochlorid

XIII 

Die Einwirkung von Ameisensäureester auf Phenyl-1-oxindol in Gegenwart von Natrium führt zu Oxymethylen-3-phenyl-3-phenyl-1-oxindol

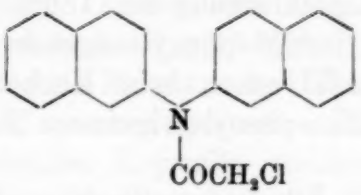
XIV 

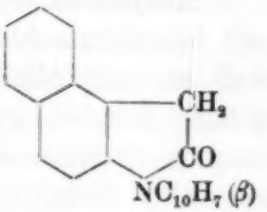
Phenyl-1-isatin und o-Toluylendiamin-hydrochlorid kondensieren sich zu Methyl-1-phenyl-9-indophenazin

XV 

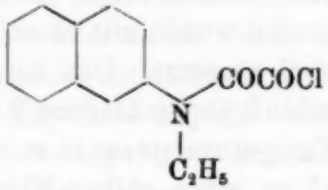
[1]) Dies. Journ. [2] 128, 24 (1930).

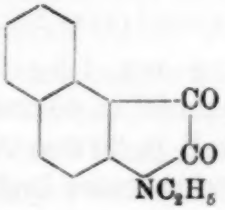
Versuche zur Darstellung weiterer Oxindol- und Isatinabkömmlinge führten ausgehend vom Chloracetyl-di-β-naphthylamid zu β-Naphthyl-1-benz-4,5-oxindol

XVI 

→ XVII 

und vom Äthyl-β-naphthylaminoxalsäurechlorid ohne dessen Reindarstellung und Verwendung eines Kondensationsmittels zu Äthyl-1-benzo-4,5-isatin

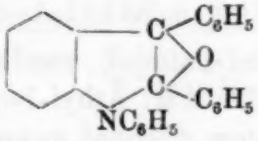




XVIII

Die Konstitution des ersteren (XVII) wurde durch Überführung in β-Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin[1]) mittels Nitrosodimethylanilin sichergestellt.

Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Phenylisatin wurde das Anhydrid des Phenyl-1-diphenyl-2,3-dioxy-2,3-indolins

XIX 

— dessen Reduktionsprodukt noch eingehender untersucht werden muß — erhalten.[2])

Phenyl-1-oxindol lieferte bei der Destillation über Zinkstaub ein Öl, das alle Eigenschaften des Phenylindols zeigte.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **105**, 146 (1922).

[2]) Nach M. Kohn, Chem. Zentralbl. **1910**, II, 1140 reagiert Isatin nur mit einer CO-Gruppe.

Versuchsteil

Äthyl-1-oxindol

Äthyl-1-oxindol wurde aus Chloracetylanilid durch Schmelzen mit Aluminiumchlorid gewonnen.[1]) Ergänzend sei hinzugefügt, daß es, mit Alkali selbst im Einschlußrohr bei 180°, nicht gelang Äthyl-1-oxindol zu o-Äthylamino-phenylessigsäure aufzuspalten, während Phenyl-1-oxindol schon beim Kochen mit normaler Natronlauge in o-Anilino-phenylessigsaures Natron übergeführt werden kann.

Beim Zusammenbringen von Äthylmagnesiumbromid mit Äthyl-1-oxindol wurde letzteres unverändert zurückgewonnen, so daß es als Alkohol reagiert zu haben scheint.

Benzal-bis-(äthyl-1-oxindol) (IV)

Die Lösung von 1,5 g (15 MM) Benzaldehyd und 4,8 g (30 MM) Äthyloxindol in 40 ccm Alkohol wurde mit einer Lösung von 1,5 g Ätzkali in 20 ccm Alkohol versetzt. Das nach etwa 12 stündigem Stehen unter Luftabschluß abgeschiedene Krystallpulver schmilzt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert, bei 194° zu einer gelben Flüssigkeit zusammen, wobei schon bei etwa 185° Färbung eintritt.

0,2099 g Subst.: 12,4 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{27}H_{26}N_2O_2$ Ber. N 6,8 Gef. N 6,7

Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich.

Anisal-bis-(äthyl-1-oxindol) (V)

Anisal-bis-(äthyl-1-oxindol) wurde aus 2 g (15 MM) Anisaldehyd und 4,8 g (30 MM) Äthyl-1-oxindol unter Zusatz von 1,5 g Ätzkali in 60 ccm Alkohol gewonnen. Das nach 12 stündigem Stehen ausgefallene Reaktionsprodukt stellt, aus Petroläther oder Eisessig umkrystallisiert, ein Krystallpulver dar, welches sich beim Erhitzen gelb färbt und nicht ganz scharf bei 170° schmilzt.

0,2016 g Subst.: 11,6 ccm N (21°, 743 mm).

$C_{28}H_{28}O_3N_2$ Ber. N 6,36 Gef. N 6,37

---

[1]) Ber. 47, 2120 (1914).

Nicht in Wasser, schwer in Äther, leicht in der Hitze in Alkohol, Benzol und Aceton löslich.

Kondensation von p-Dimethylamino-benzaldehyd mit Äthyl-1-oxindol (I)

Eine Lösung von 1,5 g (10 MM) p-Dimethylaminobenzaldehyd und 1,6 g (10 MM) Äthyl-1-oxindol in 16 ccm Alkohol wurde nach Zusatz von 5 Tropfen Piperidin etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Die nach dem Erkalten sich abscheidenden Krystalle stellten, aus Alkohol umkrystallisiert, orange-gelbe Blättchen vom Schmp. 154° dar.

6,032 mg Subst.: 0,5037 ccm N (17°, 743 mm).

$C_{19}H_{20}ON_2$ Ber. N 9,59 Gef. N 9,61

Leicht in Äther, in heißem Alkohol und Eisessig, schwerer in heißem Ligroin löslich. In einem Falle, als ein Gemisch der oben erwähnten Zusammensetzung mehrere Tage bei 5—6° sich selbst überlassen wurde, schieden sich, nach dem Einengen des Alkohols auf etwa ein Drittel des Volumens, nach längerem Stehen Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisiert dunkelorange bis rotgefärbte Blättchen vom Schmp. 134° darstellten.

Der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem bei 154° schmelzenden Kondensationsprodukt sank auf etwa 120°.

7,080 mg Subst.: 0,578 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{19}H_{20}ON_2$ Ber. N 9,59 Gef. N 9,59

Wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol und in Äther löslich.

Eine eingehende Untersuchung steht noch aus, denn bei einer Wiederholung des letzteren Versuches bei etwas höherer Zimmertemperatur wurde nur der Körper vom Schmp. 154° erhalten.

p-Dimethylaminobenzal-bis-(äthyl-1-oxindol) (VIII)

Aus der Lösung von 4,8 g (30 MM) Äthyl-1-oxindol, 2,3 g (10 MM) Dimethylaminobenzaldehyd und 1,5 g Ätzkali in 120 ccm Alkohol hatte sich nach 12 stündigem Stehen ein hellgelbes Krystallpulver abgeschieden, das aus Benzol umkrystallisiert, unter vorherigem Erweichen und Rotfärbung bei 220° schmilzt.

0,2080 g Subst.: 17,0 ccm N (14°, 748 mm).

$C_{29}H_{31}O_2N_3$ Ber. N 9,3 Gef. N 9,4

Nicht in Wasser, wenig in Äther und Alkohol, leicht in verdünnten Mineralsäuren löslich. Aus den alkoholischen Mutterlaugen konnte beim Einengen Dimethylaminobenzaläthyl-1-oxindol (III) vom Schmp. 154° gewonnen werden.

Benzolazo-3-phenyl-1-oxindol (XI) bzw. Phenyl-1-isatinphenylhydrazon-3 (XII)

1. Aus Phenyl-1-oxindol und Benzoldiazoniumchlorid. Die Lösung von 6 g Phenyl-1-oxindol in 240 ccm Alkohol wurde nach Zusatz von 2 g NaOH in 30 ccm Alkohol unter Eiskühlung mit einer wäßrigen Lösung von 4,2 g Benzoldiazoniumchlorid versetzt. Der nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedene gelbbraune Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und wiederholt unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Blättchen vom Schmp. 147°, die durch den Schmelzpunkt einer Mischprobe mit dem nach dem folgenden Verfahren hergestellten Produkt gekennzeichnet wurden.

2. Aus Phenyl-1-isatin und Phenylhydrazin. Phenylisatin wurde in alkoholischer Lösung mit etwas überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin erwärmt. Der sich nach und nach abscheidende hellgelbe Niederschlag wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Blättchen vom Schmp. 147°.

0,1711 g Subst.: 20,4 ccm N (16,5°, 749 mm).

$C_{20}H_{15}ON_3$ Ber. N 13,42 Gef. N 13,59

Phenyl-1-isatinphenylhydrazon-3 ist nicht in Wasser, gut in Äther und Alkohol, leicht in Benzol löslich.

Eine Probe, aus der alkoholischen Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, geht auf Zusatz von Natronlauge nicht in Lösung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist leuchtend rot.

Oxymethylen-3-phenyl-1-oxindol (XIV)

Eine Lösung von 5 g (25 MM) Phenyl-1-oxindol in 80 ccm absolutem Äther wurde nach Zusatz von 2,3 g Natriumdraht unter guter Kühlung und Abschluß von Luftfeuchtigkeit nach und nach mit 3,5 g (50 MM) Ameisensäureäthylester versetzt. Der nach etwa 12 stündigem Stehen gebildete weißgraue Niederschlag wurde abgesaugt und in Kohlensäureatmosphäre vorsichtig in Eiswasser gelöst. Das beim Ansäuern mit Salzsäure ausfallende Kondensationsprodukt stellte, aus absolutem Alkohol

umkrystallisiert, ein Krystallpulver dar, das bei 180° sich rot zu färben beginnt und bei 194° zu einer rotbraunen Flüssigkeit zusammenschmilzt.

0,2156 g Subst.: 11,7 ccm N (15°, 738 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N$ Ber. N 5,9 Gef. N 6,13

Nicht in Wasser, wenig in Äther, gut in heißem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung scheidet beim Versetzen mit Eisenchlorid einen blauschwarzen, mit Kupferacetat nach und nach einen grünen Niederschlag ab. Die alkoholische Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Fuchsin-schwefliger Säure rot.

Anisal-3-phenyl-1-oxindol (II)

entsteht aus gleichmolekularen Mengen Phenyl-1-oxindol und Anisaldehyd beim Kochen in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Piperidin. Aus Alkohol gelbe Krystallnadeln vom Schmp. 139°.

0,1813 g Subst.: 7,7 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{22}H_{17}O_2N$ Ber. N 4,3 Gef. N 4,8

Löst sich in Äther und Alkohol, nicht in Wasser.

Benzyliden-3,3′-bis-[phenyl-1-oxindol] (VI)

Eine Lösung von 4 g (20 MM) Phenyloxindol und 1 g (10 MM) Benzaldehyd in 50 ccm Alkohol wurde mit einer solchen von 1 g Ätzkali in 10 ccm Alkohol versetzt. Der nach längerem Stehen gebildete hellbraune Niederschlag schmilzt, aus Eisessig umkrystallisiert, unter Rotfärbung bei 220°.

0,2001 g Subst.: 10,0 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{35}H_{26}O_2N_2$ Ber. N 5,5 Gef. N 5,6

Nicht in Wasser, wenig in Äther und Alkohol, mäßig in Benzol und Aceton löslich.

Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung von Benzaldehyd und Phenyl-1-oxindol entsteht das citronengelbe Phenyl-benzyliden-3-oxindol.[1])

Anisal-3,3′-bis-[phenyl-1-oxindol]

wurde nach längerem Stehen aus einer Lösung von 6 g (30 MM) Phenyl-1-oxindol, 2 g (15 MM) Anisaldehyd und 1,5 g Ätzkali

[1]) Ber. 47, 2120 (1914).

in 100 ccm Alkohol als Krystallpulver gewonnen und zeigt, aus Eisessig umkrystallisiert, den Schmp. 213°, wobei bei etwa 206° Gelbfärbung aufzutreten beginnt.

0,1796 g Subst.: 8,65 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{36}H_{27}O_3N_2$ Ber. N 5,35 Gef. N 5,33

Kaum in Äther, schwer in Alkohol, nicht in Wasser löslich.

p-Dimethylaminobenzal-3-phenyl-1-oxindol (III)[1])

Die Lösung von 4 g (20 MM) Phenyl-1-oxindol und 3 g (20 MM) p-Dimethylaminobenzaldehyd in 100 ccm Alkohol, mit etwa 8 Tropfen Piperidin versetzt, schied nach einiger Zeit unter Rotfärbung ziegelrote Krystalle in einer Ausbeute von 90% ab. Aus Alkohol schöne orangerote Krystallblättchen vom Schmp. 176°.

0,2043 g Subst.: 14,6 ccm N (13°, 762 mm).

$C_{23}H_{20}ON_2$ Ber. N 8,24 Gef. N 8,31

Leicht in Mineralsäuren, ziemlich in Äther und Alkohol, nicht in Wasser löslich.

Wurde die alkoholische Lösung von Phenyl-1-oxindol mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in der Siedehitze mit Piperidin versetzt und 1 Stunde am Rückfluß gekocht, so krystallisierte beim Erkalten anscheinend ein Gemisch aus, aus dem durch wiederholtes Behandeln mit heißem Alkohol als schwerer löslicher Anteil ein Kondensationsprodukt vom Schmp. 186° herausgearbeitet werden konnte. Dieses wurde auch erhalten durch Verschmelzen von 2 g (10 MM) Phenyl-1-oxindol mit 1,5 g (10 MM) p-Dimethylaminobenzaldehyd unter Zusatz von einigen Tropfen Piperidin auf dem Wasserbad. Die mit Äther und kaltem Alkohol ausgewaschene Masse wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei neben einem schwer löslichen Anteil [wohl p-Dimethylaminobenzol-3,3'-bis-(phenyl-1-oxindol)] das Kondensationsprodukt vom Schmp. 186° erhalten wurde, dessen Stickstoffgehalt ebenfalls auf die Zusammensetzung $C_{23}H_{20}ON_2$ stimmte.

6,800 mg Subst.: 0,488 ccm N (16°, 736 mm).

$C_{23}H_{20}ON_2$ Ber. N 8,24 Gef. N 8,21

[1]) Vgl. Ber. **40**, 3465 (1907); O. Anselmino, Isomerie bei Schiffschen Basen.

Der Schmelzpunkt einer Mischprobe der Körper vom Schmp. 176° und 186° liegt unter 176°. Die höher schmelzende Verbindung unterscheidet sich von der bei 176° schmelzenden Substanz durch ihre etwas hellere Farbe und schwerere Löslichkeit in Alkohol.

Auch in diesem Falle ergaben sich bei Wiederholung der Versuche Schwierigkeiten, so daß Nachprüfung notwendig ist.

p-Dimethylaminobenzyl-3-phenyl-1-oxindol

wurde durch Reduktion beider p-Dimethylaminobenzal-3-phenyl-2-oxindole in kochendem Eisessig mit Zinkstaub gewonnen. Das im Vakuum stark eingeengte Filtrat wurde in Wasser gegossen. Die weißgelbe Ausscheidung wurde mit verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Äther aufgenommen.

Die beim Eindunsten der getrockneten ätherischen Lösung sich abscheidenden Krystalle schmelzen, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 112°.

0,2624 g Subst.: 18,3 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{27}H_{24}ON_2$ Ber. N 8,18 Gef. N 7,95

p-Dimethylaminobenzal-3-phenyl-1-oxindol ist nicht in Wasser, leicht in Mineralsäuren und Eisessig, mäßig in Äther und Alkohol löslich.

p-Dimethylamidobenzal-3,3′-bis-[phenyl-1-oxindol] (VIII)

Die Lösung von 30 g (150 MM) Phenyl-1-oxindol und 7,5 g (50 MM) p-Dimethylamidobenzaldehyd in etwa 300 ccm Alkohol schied nach Zusatz von 3 g Ätzkali (in Alkohol gelöst) nach längerem Stehen einen gelben Niederschlag ab. Aus Benzol gelbes Krystallpulver, das sich bei 185° orange zu färben beginnt und bei 221° zu einer rötlichen Flüssigkeit schmilzt.

6,789 mg Subst.: 0,438 ccm N (21°, 759 mm).

$C_{37}H_{27}O_2N_3$ Ber. N 7,6 Gef. N 7,48

Wenig in Äther und Alkohol, nicht in Wasser löslich; wird aus der Lösung in verdünnten Mineralsäuren durch Sodalösung wieder ausgefällt.

Durch Erhitzen von p-Dimethylamidobenzalbisphenyloxindol auf über 200°, scheint eine Spaltung in Dimethyl-

amidobenzal-phenyl-1-oxindol und wohl Phenyl-1-oxindol einzutreten. Nach Auswaschen der Schmelze mit Äther konnte nach wiederholtem Ausziehen des Rückstandes mit heißem Alkohol als schwerstlöslicher Anteil aus den letzten Auskochungen das bei 186° schmelzende Dimethylamidobenzal-3-phenyl-2-oxindol herausgearbeitet werden.

p-Diäthylamino-o-chlorbenzal-3-phenyl-1-oxindol (VIIIa)

Die Lösung von 2 g (10 MM) Phenyl-1-oxindol und 2 g (10 MM) o-Chlor-p-diäthylaminobenzaldehyd (Sdp.$_{30\ mm}$ 246 bis 247°) in 40 ccm Alkohol wurde mit 5 Tropfen Piperidin 24 Stunden am Rückflußkühler gekocht, dann eingeengt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen ziegelroten Krystalle bilden, aus Alkohol umkrystallisiert, prachtvolle orangefarbene Krystallblättchen vom Schmp. 170°.

0,2328 g Subst.: 14,8 ccm N (17°, 762 mm).

$C_{25}H_{23}ON_2Cl$ Ber. N 7,3 Gef. N 7,0

p-Diäthylamino-o-chlorbenzal-3-phenyl-1-oxindol ist in Äther, Alkohol und Mineralsäuren, nicht in Wasser löslich.

Di-(phenyl-1-oxindolyl)-3,3′-phenyl-1-oxindol (IX)

Eine alkoholische Lösung von Phenyl-1-isatin wurde mit der doppeltmolekularen Menge Phenyl-1-oxindol unter Zusatz von Natriumäthylat mehrere Tage sich selbst überlassen. Die weiße Ausscheidung stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver dar, das bei 290° unter Dunkelrotfärbung und Gasentwicklung schmilzt.

2,755 mg Subst.: 8,190 mg CO_2, 1,140 mg H_2O. — 7,372 mg Subst.: 0,4282 ccm N (16°, 753 mm).

$C_{42}H_{29}O_3N_3$	Ber. C 80,90	H 4,69	N 6,74
	Gef. „ 81,07	„ 4,63	„ 6,81

Kaum in Äther, Ligroin, Methanol und Aceton, wenig in heißem Alkohol und Benzol, leichter in heißem Chloroform, Xylol und Eisessig löslich.

Das gleiche Produkt konnte in geringer Menge neben Diphenylisoindigotin bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenyl-1-oxindol in Gegenwart von Natriumäthylat gewonnen werden und anderseits in größerer Menge, wenn bei

dem Versuch zur Darstellung von Phenyl-1-isatin-p-dimethylaminoanil-3, anstatt daß eine alkalisch-alkoholische Lösung von Nitrosodimethylanilin unter Rühren zu einer alkoholischen Lösung von Phenyl-1-oxindol gegeben, Nitrosodimethylanilin in die alkalisch gemachte alkoholische Oxindollösung eingetropft wurde. In diesem Falle wurde als Nebenprodukt noch Diphenyl-1,1′-dihydro-3,3′-oxy-3-indigotin[1]) vom Schmp. 172° herausgearbeitet.

Chloracetyl-β-naphthylanilid

Chloracetyl-β-naphthylanilid wurde durch mehrstündiges Kochen von 44 g (200 MM) β-Naphthylanilin und 23 g (200 MM) Chloracetylchlorid in 100 ccm trocknem Benzol am Rückflußkühler gewonnen. Der beim Eindunsten verbleibende Rückstand wurde mit Äther gewaschen, aus Benzol umkrystallisiert und stellt dann ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 67° dar.

7,659 mg Subst.: 0,309 ccm N (15°, 759 mm).

$C_{18}H_{14}ONCl$ Ber. N 4,74 Gef. N 4,77

Löst sich in Äther und Alkohol, nicht in Wasser. Die Überführung in das entsprechende Oxindol durch Schmelzen mit Aluminiumchlorid gelang nicht, da schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur Verkohlung eintritt. Der Versuch, die Kondensation unter Anwendung eines geeigneten Verdünnungsmittels zu erzielen, steht noch aus.

Chloracetyl-di-β-naphthyl-amin (XVI)

wurde durch Kochen einer Lösung von 134,5 g (500 MM) Di-β-naphthylamin mit 56 g (500 MM) Chloracetylchlorid in 200 ccm trocknem Benzol am Rückflußkühler erhalten. Der nach dem Eindunsten des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde mit Benzol gewaschen, dann aus diesem umkrystallisiert. Schmp. 122°.

0,3004 g Subst.: 11,2 ccm N (27°, 763 mm). — 0,2065 g Subst.: 0,0863 g AgCl.

$C_{22}H_{16}ONCl$ Ber. N 4,05 Cl 10,27
Gef. „ 4,03 „ 10,38

Löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

---

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] 128, 36 (1930).

β-Naphthyl-1-benzo-4,5-oxindol (XVII)

Da beim Erhitzen von Chloracetyl-di-β-naphthyl-amin mit Aluminiumchlorid Verkohlung eintrat, wurde zur Darstellung des Oxindols die Reaktion in Schwefelkohlenstoff durchgeführt. Die Lösung von 10 g (30 MM) Chloracetyl-di-β-naphthyl-amin in 100 ccm trocknem Schwefelkohlenstoff wurde mit 20 g Aluminiumchlorid unter Rühren in Kohlensäureatmosphäre 48 Stunden zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abgießen des Schwefelkohlenstoffs verbleibende schmierige Bodensatz wurde mit Äther, Eis und verdünnter Salzsäure versetzt. Der gelbe Rückstand wurde abgesaugt, gewaschen und in Eisessig gelöst. Das aus diesem mit Wasser ausgefällte Pulver schmolz unter Rotfärbung bei etwa 203°, ließ sich aber aus keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel umkrystallisieren. Die Konstitution wurde durch Überführung in β-Naphthyl-1-benzo-4,5-isatin beim Erwärmen mit Nitrosodimethylanilin in Eisessig erwiesen. Das beim Einengen der Lösung sich abscheidende carminrote Krystallpulver stimmte, aus Eisessig umkrystallisiert, in Schmp. (268°), auch dem einer Mischprobe, und Eigenschaften mit dem aus Di-β-naphthyl-aminoxalsäurechlorid[1]) erhaltenen Produkt überein.

Äthyl-1-benzo-4,5-isatin (XVIII)

Die Lösung von 25 g (150 MM) Äthyl-β-naphthyl-amin in 200 ccm absolutem Äther wurde zu einer Lösung von 38 g (25 ccm = 300 MM) Oxalylchlorid in 150 ccm absolutem Äther getropft, wobei sich unter Rotfärbung der Lösung zunächst ein weißer Niederschlag von salzsaurem Äthyl-β-naphthylamin abschied. Dieser ging beim Erwärmen am Rückflußkühler in Lösung. Die nach dem Erkalten sich abscheidenden dunkelroten Nädelchen — weitere Mengen des Isatins wurden nach dem Eindampfen des Filtrats aus dem Rückstand mit Natronlauge und Fällen der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure gewonnen — wurden aus Alkohol umkrystallisiert und zeigten den im Schrifttum[2]) angegebenen Schmelzpunkt von 173°.

---

[1]) Dies. Journ. **128**, 33 (1930).

[2]) Chem. Zentralbl. **1913** II, 362: **1919** III, 712; **1931** II, 1759.

0,2228 g Subst.: 0,6129 g CO_2, 0,1033 g H_2O. — 0,3300 g Subst.: 18,0 ccm N (23°, 749 mm).

$C_{14}H_{11}O_2N$	Ber. C 74,67	H 4,89	N 6,22
	Gef. „ 75,02	„ 5,18	„ 6,00

Nicht in Wasser und Soda, mäßig in Äther und Alkohol löslich. Der beim Behandeln des Ätherrückstandes mit Alkali ungelöst bleibende Anteil wurde aus Alkohol umkrystallisiert und stellt bei 252° schmelzende weiße Prismen von Oxaldi-(äthyl-β-naphthylamid) dar.

0,1426 g Subst.: 0,4108 g CO_2, 0,0773 g H_2O. — 0,2465 g Subst.: 15,6 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{30}H_{24}O_2N_2$	Ber. C 78,78	H 6,06	N 7,07
	Gef. „ 78,57	„ 6,07	„ 7,30

In Alkohol und Äther, nicht in Wasser und Alkalien löslich.

Phenyl-1-isatin-semicarbazon-3 (XIII)

Zu der siedenden alkoholischen Lösung von 3 g (12 MM) Phenyl-1-isatin wurde eine wäßrige Lösung von 1,4 g (12 MM) Semicarbazid-hydrochlorid gegeben. Das gelbe Reaktionsprodukt wurde mit starker Natronlauge behandelt, wobei eine kleine Menge eines weißen Körpers ungelöst blieb. Der beim Ansäuern des natronalkalischen Filtrats ausfallende Niederschlag stellt, aus Benzol umkrystallisiert, gelbe Blättchen dar, die bei etwa 217° u. Zers. schmelzen.

0,1361 g Subst.: (mit $K_2Cr_2O_7$ gut gemischt) 23,83 ccm N (13°, 739 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_4$	Ber. N 20,00	Gef. N 20,02

Nicht in Wasser, schwer in Äther und Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Benzol und Eisessig löslich.

Phenyl-1-isatin-semicarbazon-3 löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe; es ist auch in verdünnten Alkalien löslich.

Methyl-1-phenyl-9-indophenazin (XV)

Die Lösung von 5 g (25 MM) Phenyl-1-isatin in 15 ccm Eisessig wurde mit 3,3 g (25 MM) o-Toluylendiaminhydrochlorid versetzt und zum Sieden erhitzt, dann unter vermindertem Druck zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde aus einem Benzol-

Alkoholgemisch umkrystallisiert. Feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 204°.

0,1504 g Subst.: 18,2 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{21}H_{15}N_3$ Ber. N 13,59 Gef. N 13,82

Nicht in Wasser, mäßig in Äther und heißem Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig löslich.

Methyl-1-phenyl-9-indophenazin gibt mit konz. Schwefelsäure eine braunrote Lösung; löst sich in Eisessig mit orangegelber, in konz. Salzsäure mit gelbroter Farbe, wohl unter Bildung der entsprechenden Salze.

Phenyl-1-oxo-2-bis(p-dimethylanilino-3,3)-indolin (X)

3 g Phenyl-1-isatin wurden mit überschüssigem Dimethylanilin und 8 g Chlorzink 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die zähe Masse wurde zur Entfernung von überschüssigem Dimethylanilin mit Wasserdampf behandelt. Das von der wäßrigen Flüssigkeit getrennte Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Tierkohle gekocht. Die aus dem Filtrat durch Zusatz von Natronlauge gewonnene, fast farblose voluminöse Masse, die viel Wasser enthält, wurde abgesaugt, bei 110° getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 192°.

0,094 g Subst.: 7,5 ccm N (14°, 757 mm).

$C_{30}H_{29}ON_3$ Ber. N 9,39 Gef. N 9,30

Nicht in Wasser und Alkalien, dagegen in Säuren, Äther, Alkohol, Benzol löslich. Versuche, das Kondensationsprodukt von Phenyl-1-isatin mit Dimethylanilin mit Bleisuperoxyd zu einem Farbstoff der Malachitgrünreihe[1]) zu oxydieren, führten nicht zum Ziel.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Phenyl-1-isatin

Eine Aufschlämmung von 11,2 g (50 MM) Phenyl-1-isatin in 150 ccm Äther wurde in eine gut gekühlte Phenylmagnesiumbromidlösung, bereitet aus 3,6 g (150 MM) Magnesium und 23,6 g (150 MM) Brombenzol in 50 ccm Äther, eingetragen. Das Gemisch wurde etwa 1 Stunde erwärmt, dann unter

[1]) Vgl. Ber. 18, 2642 (1885); Chem. Zentralbl. 1910, I, 1148.

Kühlung mit verdünnter Salzsäure versetzt, von Äther befreit und mit Wasserdampf behandelt, wobei Diphenyl überging. Das nach dem Erkalten zu einer gelblichen Masse erstarrte Reaktionsprodukt wurde zerrieben und zur Befreiung von etwas Phenyl-1-isatin mit verdünnter Natronlauge behandelt, dann wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei ein in weißen Blättchen krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 161° herausgearbeitet werden konnte.

0,1026 g Subst.: 0,3252 g CO_2, 0,0498 g H_2O. — 0,2680 g Subst.: 9,5 ccm N (17°, 752 mm). — 1,034, 0,820 mg Subst. in 9,361, 7,430 mg Campher: Δ 12,2°, Δ 11,6°.

$C_{26}H_{19}ON$	Ber. C 86,42	H 5,26	N 3,87	Mol.-Gew. 361	
	Gef. „ 86,47	„ 5,43	„ 3,80	„	362, 380

Das Anhydrid des Phenyl-1-diphenyl-2,3-dioxy-2,3-indolins (XIX) ist nicht in Wasser und Alkalien, kaum in Äther und kaltem Alkohol, leicht in Eisessig und Petroläther löslich.

Die eingehende Untersuchung eines zweiten in Alkohol schwerer löslichen Produktes, aus Eisessig als gelbliches Krystallpulver vom Schmp. 238° krystallisierend, steht noch aus.

Phenyl-1-indol

Das als Ausgangsstoff dienende Phenyl-1-oxindol wurde aus Chloracetyl-diphenylamin und Aluminiumchlorid[1]) gewonnen. Ergänzend sei hinzugefügt, daß dasselbe wie aus Alkohol aus Wasser umkrystallisiert wird und auch durch Destillation bei 330—340° gereinigt werden kann.

5 g Phenyl-1-oxindol wurden mit 20 g Zinkstaub gemischt und im Verbrennungsrohr über Zinkstaub destilliert. Das mit Wasserdampf übergetriebene, intensiv riechende Öl wurde mit Äther aufgenommen. Die bei verschiedenen Versuchen gewonnenen ätherischen Auszüge wurden getrocknet. Das beim Eindunsten verbleibende Öl destillierte im Vakuum (20 mm) bei 190°

0,2121 g Subst.: 13,5 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{14}H_{11}N$	Ber. N 7,25	Gef. N 7,17	

Das gelbe, bei längerem Stehen an der Luft sich dunkelbraunfärbende und allmählich verharzende Öl zeigt die im

[1]) Ber. 47, 2120 (1914).

Schrifttum[1]) angegebenen Eigenschaften. Die alkoholische Lösung färbt einen mit konz. Salzsäure befeuchteten Fichtenspan blauviolett. Phenyl-1-indol, mit etwas Oxalsäure zusammengeschmolzen, färbt sich blauviolett, wird beim Erkalten dann rotviolett und schließlich farblos.

Versetzt man eine Probe Phenylindol mit einigen Tropfen einer konz. alkoholischen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd, so färbt sich die Lösung auf Zusatz von etwas konz. Salzsäure rotviolett; die Färbung verschwindet bei Zusatz von Alkali. Schlemmt man Phenyl-1-indol in verdünnter Salpetersäure auf und gibt einige Tropfen Natriumnitrit zu, so tritt Rotfärbung ein.

---

[1]) Ber. 17, 568 (1884); Ann. Chem. 239, 221 (1887).

Mitteilung aus dem Institut für organisch-chemische Technologie
der Deutschen Technischen Hochschule in Prag
(Vorstand: Prof. Dr. K. Brass)

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

IV. Mitteilung:

Die angebliche Polysulfurierung des Anthrachinons

Von **Karl Lauer**

(Eingegangen am 9. November 1932)

In der Literatur ist vielfach die Angabe verbreitet, daß bei der Weitersulfurierung der β-Anthrachinon-sulfosäuren mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber Tri- und Tetrasulfosäuren des Anthrachinons entstehen sollen.[1])

Da die Bildung von Polysulfosäuren des Anthrachinons für die Beantwortung der Frage nach dem Reaktionsverlaufe der Sulfurierung des Anthrachinons von ausschlaggebender Bedeutung ist, andererseits im Verlaufe einer sehr großen Anzahl von Versuchen über die Disulfurierung des Anthrachinons niemals höher sulfurierte Produkte gefaßt werden konnten, wurden diese Angaben des Schrifttums einer Überprüfung unterzogen. Vorweggenommen kann hier werden, daß es in keinem Falle gelang, höher als bis zu Disulfosäuren sulfuriertes Anthrachinon zu erhalten.

Dieser negative Befund konnte aber noch ergänzt werden durch Aufklärung des Reaktionsverlaufes bei der Behandlung der Anthrachinondisulfosäuren mit Schwefeltrioxyd in Gegenwart oder Abwesenheit von Quecksilber oder dessen Salzen. In allen untersuchten Fällen trat lediglich Oxydation der Disulfosäuren in den α-Stellungen des Moleküls ein. Die Isolierung und Identifizierung eines Teiles der Reaktionsprodukte gelang.

---

[1]) D.R.P. 170329, Frdl. 8, 233; D.R.P. 202398, Frdl. 9, 671; B. Iljinsky, Ber. 36, 4194 (1903).

Behandelt man die Anthrachinon-2,6-disulfosäure mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber nach den Angaben des D.R.P. 202398, so erhält man beim Aufarbeiten nach den Angaben des experimentellen Teiles ein Gemisch von sulfurierten, sehr leicht wasserlöslichen Stoffen. Diese lösen sich in Wasser mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Alkali nach rotviolett bis bordeauxrot umschlägt. Es liegt also ein Gemisch von Oxy-sulfosäuren vor, ihre Trennung gelang nicht. Die Analyse des salzfreien Gemisches gibt einen Schwefelgehalt von 15,5—15,8%, was einem Gemisch von Dioxydisulfosäuren (16,0% S) und Trioxy-disulfosäuren (15,3% S) entspricht. Überführen des Gemisches in Chloroxy-anthrachinone nach bekannter Methode gelingt zwar, doch nicht ihre Trennung. Die erhaltenen Polyoxy-sulfosäuren wurden daher mit Calcium-hydroxyd unter Druck behandelt und hierbei ein Gemisch schwefelfreier Polyoxyanthrachinone erhalten. Aus diesem konnte durch vielfaches Umkrystallisieren und fraktionierte Vakuumsublimation eine Anzahl von Polyoxyanthrachinonen bekannter Konstitution isoliert werden, und zwar das 1,3,5,7-Tetraoxy-anthrachinon (Anthrachryson), das 1,2,4,6-Tetraoxy-anthrachinon (Oxyflavo-purpurin), und bei genügend langer Einwirkungsdauer und Verwendung starken Oleums das 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon (Anthracenblau WR).

Die Menge der auf diese Weise erhaltenen Produkte ist verhältnismäßig gering. Bedenkt man aber, daß die Reaktion sehr grob verläuft und daß auch die Isolierung der Reaktionsprodukte mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, dann wird der Schluß zulässig, daß als Hauptprodukte der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure die den isolierten Oxyanthrachinonen zugrunde liegenden Oxy-sulfosäuren 1,5-Dioxy-3,7-anthrachinon-disulfosäure, 1,4-Dioxy-2,6-disulfosäure und 1,4,5,8-Tetraoxy-2,6-anthrachinon-disulfosäure anzusehen sind.

Unterwirft man die 2,7-Anthrachinon-disulfosäure derselben Behandlung, erhält man wie im vorstehenden Falle ein Gemisch von Oxy-sulfosäuren. Dieses gibt in der Kalkschmelze unter Druck ein Gemisch von Polyoxy-anthrachinonen, aus dem das 1,2,4,7-Tetraoxy-anthrachinon (Oxyanthrapurpurin) isoliert werden konnte. Behandlung unter verschärften Bedingungen führt auch hier zu einem Hexaoxy-anthrachinon, das aber mit

dem 1,2,4,5,7,8-Hexaoxy-anthrachinon (Alizarinhexacyanin) identisch ist. Auch hier sind die den Oxykörpern zugrunde liegenden Oxy-sulfosäuren, die 1,4-Dioxy-2,7-disulfosäure und die 1,4,5,8-Tetraoxy-2,7-disulfosäure als die Hauptprodukte der Reaktion anzusehen.

Über die Weitersulfurierung der Anthrachinon-α-sulfosäuren ist in der Literatur nichts bekannt. Versuche, die beiden Disulfosäuren 1,5 und 1,8 in Tri- oder Tetrasulfosäuren überzuführen, waren ergebnislos. In jedem Falle wurde ein Gemisch von Oxy-sulfosäuren erhalten, dessen Trennung nicht versucht wurde. Es war hierbei gleichgültig, ob in Gegenwart oder Abwesenheit von Quecksilber gearbeitet wurde.

Die beiden α,β-Disulfosäuren 1,6 und 1,7 ergaben ebenfalls Oxy-sulfosäuren. Aus dem Gemisch der Oxyanthrachinone, die aus den Oxy-sulfosäuren aus der 1,6-Disulfosäure erhalten wurden, konnte das 1,3,8-Trioxy-anthrachinon und das 1,2,4,5,8-Pentaoxy-anthrachinon (Alizarin-pentacyanin) isoliert werden. Stärkere Oxydation führte zum 1,2,4,5,7,8-Hexaoxy-anthrachinon. Aus der 1,7-Disulfosäure erhält man als Endprodukt der Oxydation hingegen das 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon. Zwischenstufen der Oxydation zu fassen, gelang hier nicht.

In allen untersuchten Fällen werden also die Anthrachinondisulfosäuren entgegen den Angaben der Literatur nicht weiter sulfuriert, sondern oxydiert. In allen den angegebenen Fällen wäre besonders leichte Sulfurierung zu erwarten gewesen, da sich die nach meta dirigierende Wirkung der bereits im Kern vorhandenen Sulfogruppen bei den β-Disulfosäuren mit der nach α-Stellungen dirigierenden Wirkung des Quecksilbers, bei den α-Disulfosäuren mit der Tendenz des Schwefeltrioxydes, in β-Stellungen zu reagieren, addiert. Trotzdem tritt nicht Sulfurierung, sondern Oxydation ein, unter Bedingungen, unter denen sonst Sulfurierung stattfindet. Auf diese Erscheinung wird in einer folgenden Veröffentlichung über den Charakter der Substitution im Anthrachinon zurückgekommen werden.

Nimmt man für die α-Sulfurierung eine quecksilber-organische Zwischenstufe an, dann erfolgt bei normaler Sulfurierung Zersetzung derselben unter Bindung des Schwefels des Schwefel-

trioxydes an einen α-Kohlenstoff. Ist jedoch in meta-Stellung zu dieser α-Stellung bereits eine Sulfogruppe eingetreten, dann erfolgt die Zersetzung der quecksilber-organischen Verbindung unter Bindung des Sauerstoffes des Schwefeltrioxyds und es bildet sich der schwefligsaure Ester des Oxyanthrachinons.[1]) Mit anderen Worten: im ersten Falle reagiert das Schwefeltrioxyd mit seinem positiven Schwefelatom, im zweiten Falle mit seinem negativen Sauerstoff.

Die beiden β-Disulfosäuren 2,6 und 2,7 geben beim Behandeln mit Oleum in Abwesenheit von Quecksilber die gleichen Reaktionsprodukte wie bei Verwendung von Quecksilber. Während aber die Ausbeute im letzteren Falle trotz weitgehender Zerstörung von Anthrachinon noch etwa 60% ausmacht, überwiegt im ersten Falle die Zerstörung des Anthrachinonmoleküls, die Ausbeute sinkt auf 30—35%.

Unter so milden Bedingungen, daß die Oxydation nicht über die Zwischenstufen hinausgehen könnte, erhält man gleichwohl alle genanten Oxydationsprodukte, dagegen mehr oder weniger unverändertes Ausgangsmaterial. Wenn die Oxydation an einem Molekül eingesetzt hat, dann geht sie so leicht weiter, daß das Erfassen nennenswerter Mengen der weniger weitgehend oxydierten Stufen große Schwierigkeiten bereitet.

Versuchsteil

Oxydation der 2,6-Anthrachinon-disulfosäure

20 g 2,6-Anthrachinon-disulfosäure werden nach den Angaben des D.R.P. 202398 mit 40prozent. Oleum bei 160° behandelt. Die erkaltete Reaktionsmasse wird in Wasser gerührt, die Schwefelsäure mit Kalk gefällt und aus dem Filtrat das Reaktionsprodukt durch Eindampfen gewonnen. Man führt die erhaltenen Calciumsalze durch Umsetzung mit Bariumchlorid in die Bariumsalze über, zersetzt diese mit der berechneten Menge Schwefelsäure und erhält aus dem Filtrat vom Bariumsulfat durch Eindampfen unter Zusatz von Salzsäure die Oxysulfosäuren. Diese geben bei der Schwefelbestimmung einen Gehalt von 15,4—15,9% Schwefel. Die genauen Angaben

[1]) R. E. Schmidt, dies. Journ. [2] 43, 237 (1891); D.R.P. 60855, Frdl. 3, 198.

sind in Tab. 1 zu finden. Die Oxysulfosäuren sind rot-gelb, lösen sich sehr leicht in kaltem Wasser mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Alkalien nach rotviolett bis bordeauxrot umschlägt.

Das Gemisch der Oxy-sulfosäuren wird im Autoklaven mit 30 Teilen Wasser und 1 Teil Calciumhydroxyd 20 Stunden auf 200° gehalten, das rot-braune Reaktionsprodukt durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Das Gemisch der Poly-oxy-anthrachinone ist dunkelbraun und löst sich in Alkalien mit schmutzig violett-roter Farbe. Durch vielfaches Umkrystallisieren aus Eisessig, Benzol, Alkohol, Aceton und anderen niedrig siedenden Lösungsmitteln kann man es in mehrere Fraktionen zerlegen, die aber noch nicht einheitliche Körper darstellen. Vakuumsublimation oder noch besser fraktionierte Sublimation im Hochvakuum ergibt eine weitere Trennung, die in Verbindung mit nochmaliger Umkrystallisation die folgenden Oxy-anthrachinone zu isolieren gestattet.

1,2,4,6-Tetra-oxy-anthrachinon (Oxyflavopurpurin). Erstes Produkt der Hochvakuumsublimation, dunkelrote Spieße. Schmelzpunkt unscharf, Schmelzpunkt des Peracetats 202,5°. Schmelzpunkt der Mischung mit dem Acetat des Oxyflavopurpurins: 201,6°.[1])

0,2720 g Subst.: 0,6184 g CO_2, 0,0744 g H_2O.

$C_{14}H_8O_6$	Ber. C 61,76	H 2,94
	Gef. „ 62,02	„ 3,04

1,3,5,7-Tetraoxy-anthrachinon (Anthrachryson)

Dieses sublimiert etwas langsamer als das Oxyflavopurpurin und ist vermischt mit diesem in der Mittelfraktion des Sublimates. Durch fraktionierte Krystallisation erhält man es in rot-gelben Flocken, die bei 340° noch nicht schmelzen. Das Peracetat schmilzt bei 254—255°. Schmelzpunkt mit dem Acetat des Anthrachrysons nach A. Noah[2]) ist 252—253°. Die Eigenschaften sind die beschriebenen.

0,2720 g Subst: 0,6194 g CO_2, 0,0746 g H_2O.

$C_{14}H_8O_6$	Ber. C 61,76	H 2,94
	Gef. „ 62,12	„ 3,05

[1]) H. Dimroth u. Fick, Ann. Chem. 411, 330 (1916).
[2]) Ber. 19, 751 (1886).

1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon (Anthracenblau WR)

Bei genügend energischer Einwirkung starken Oleums bleibt beim Umkrystallisieren ein dunkler schwer löslicher Rückstand, der sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe, in 2prozent. Oleum mit violett-blauer Farbe und in Alkalien mit violett-blauer Farbe löslich ist. In Soda ist die Lösungsfarbe blau-rot. Das Spektrum in konz. Schwefelsäure und die Färbungen auf verschiedenen Beizen stimmen überein mit denen des 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinons.

0,1520 g Subst.: 0,3101 g CO_2, 0,0369 g H_2O.

$C_{14}H_8O_8$	Ber. C 55,26	H 2,63
	Gef. „ 55,63	„ 2,69

Tabelle 1

Ausgangsmaterial 2,6-Disulfosäure

% d. Th. SO_3	Oleum % ig	Temp. °C	Dauer Stunden	2,6-Säure	% d. Th. Polyoxyverb.	Verlust	% S in Oxysulfosäuren
100	40	160	2—4	25	65	10	15,5
150	40	160	2—4	12	61	27	15,7
200	40	160	2—4	0	63	37	15,9
200	60	160	2—4	0	56	44	15,6
150	40	160	2—4	0	32	68	15,7
200	60	160	2—4	0	31	69	15,4

Die beiden letzten Versuche wurden ohne Zusatz von Quecksilber ausgeführt.

Tabelle 2

Aus vorstehenden Versuchen 1—6 der Tab. 1 wurden in % der Gesamtmenge der Poly-oxy-anthrachinone isoliert:

Nr.	Anthrachryson	Oxyflavopurpurin	Anthracenblau WR
1	12,1	6,8	Spuren
2	16,4	12,1	16
3	8,9	16,4	32
4	10,2	12,8	34
5	8,5	4,2	14
6	9,8	8,3	23

Oxydation der 2,7-Anthrachinon-disulfosäure

Ausführung und Aufarbeitung der Versuche ist die gleiche wie vorher. Isoliert wurden:

1,2,4,7-Tetraoxy-anthrachinon (Oxyanthrapurpurin)

Bei der Vakuumsublimation als rotgelbes Pulver, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren als Peracetat bei 215° konstant schmilzt. Schmelzpunkt der Mischung mit dem Peracetat des Oxyanthrapurpurins nach Dimroth[1]) bei 213—214°. Die Eigenschaften stimmen mit den im Schrifttum angegebenen überein.

0,1360 g Subst.: 0,3061 g CO_2, 0,0376 g H_2O.

$C_{14}H_8O_6$	Ber. C 61,76	H 2,94
	Gef. „ 61,41	„ 3,07

1,2,4,5,7,8-Hexaoxy-anthrachinon (Alizarin-hexacyanin)

Bei genügend energischer Einwirkung hinterbleibt ein schwer löslicher, dunkler Rückstand, der sich in konz. Schwefelsäure mit blauer, in 2 prozent. Oleum mit grün-blauer Farbe löst. Er ist identisch mit Alizarin-Hexacyanin, dessen Eigenschaften und Spektrum er zeigt. Lösungsfarbe in Alkalien grün-blau, in Sodalösung violett-blau.

0,2280 g Subst.: 0,4602 g CO_2, 0,0558 g H_2O.

$C_{14}H_8O_8$	Ber. C 55,26	H 2,63
	Gef. „ 55,04	„ 2,71

Oxydation der 1,6-Disulfosäure

Die Ausführung der Versuche erfolgt wie in den vorstehenden Fällen. Isoliert wurden:

1,3,8-Trioxy-anthrachinon. Rotgelbe Nädelchen aus Eisessig, Schmp. 279—280°. Schmelzpunkt des Peracetates 198—199°.[2])

1,2,4,5,8-Pentaoxy-anthrachinon (Alizarin-cyanin R)

Bei nicht zu starker Einwirkung des Oleums resultierte als Endprodukt dieses Pentacyanin, das in seinen Eigenschaften mit dem von L. Gattermann beschriebenen Farbstoff in jeder Hinsicht übereinstimmte.[3]) Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure blau, in Alkali blau-violett.

[1]) Ann. Chem. 411, 330 (1916).
[2]) E. Oesterle, Arch. d. Pharm. 250, 301 (1912).
[3]) Dies. Journ. [2] 43, 250 (1891).

1,2,4,5,7,8-Hexaoxyanthrachinon

Bei stärkerer Einwirkung wurde als Endprodukt das Alizarinhexacyanin erhalten, das mit dem aus der 2,7-Disulfosäure übereinstimmte.

Oxydation der 1,7-Disulfosäure

Die Versuche wurden wie vorher beschrieben ausgeführt. Erhalten wurde:

Bei genügend starker Einwirkung das bei der 2,6-Disulfosäure beschriebene 1,2,4,5,6,8-Hexaoxy-anthrachinon (Anthracenblau WR). Die übrigen Reaktionsprodukte wurden nicht getrennt und identifiziert.